

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

D30

PUBLICATION NUMBER : 2003050447
PUBLICATION DATE : 21-02-03

APPLICATION DATE : 06-08-01
APPLICATION NUMBER : 2001237893

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : YOSHIDA KAZUAKI;

INT.CL. : G03C 5/26 G03C 7/413

TITLE : SOLID PROCESSING AGENT FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid processing agent that is compact, has excellent solubility and suppresses intersolid caking caused after a lapse of a long period of time at high temperature and high humidity.

SOLUTION: The solid processing agent for a silver halide photographic sensitive material contains at least one triazine derivative having a specified structure selected from a triazin-4-yl compound substituted in the 2,6-positions through oxygen atoms, a triazin-4-yl compound substituted in the 2-position through an oxygen atom and having an amino group in the 6-position and a bis(2, 6-diamino-triazin-4-yl) compound.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-50447

(P2003-50447A)

(43)公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 C
5/26
7/413

識別記号

5 2 0

F I

C 0 3 C
5/26
7/413

マーク(参考)

5 2 0
2 H 0 1 6

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全46頁)

(21)出願番号

特願2001-237893(P2001-237893)

(22)出願日

平成13年8月6日 (2001.8.6)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 吉田 和昭

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

F ターム(参考) 2H016 BA00 BK00 BK02 BK03

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 コンパクトであって、溶解性が優れ、かつ、
高温高湿下での長期経時で発生する固体同士の固結を顕著に低減させた固体処理剤を提供すること。

【解決手段】 2, 6位が酸素原子を介して置換されたトリアジン-4-イル化合物、2位が酸素原子を介して置換され、6位にアミノ基を有するトリアジン-4-イル化合物及びビス(2, 6-ジアミノトリアジン-4-イル)化合物から選ばれる特定構造のトリアジン誘導体の少なくとも一つを含有するハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

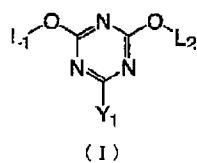
(2) 開2003-50447 (P2003-50447A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(I)～(V)で示される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

一般式(I)

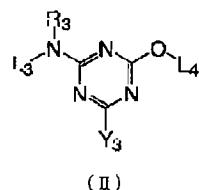
【化1】



(式中、L₁、L₂はそれぞれ独立に置換または無置換の、アリール基、ヘテロ環基またはアルキル基を表し、少なくとも一方はアリール基またはヘテロ環基である。Y₁は無置換アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、スルホ基、置換または無置換の、アルキルアミノ基、またはアルコキシ基を表す。ただし2つのトリアジン環の間に共役結合はない。)

一般式(II)

【化2】

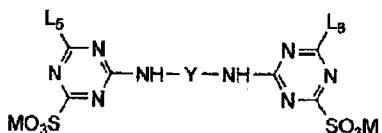


(式中、L₃とL₄はそれぞれ独立に置換または無置換

の、アリール基、ヘテロ環基またはアルキル基を表し、少なくとも一方はアリール基またはヘテロ環基である。R₃は水素原子、置換または無置換のアルキル基を表す。Y₃は無置換アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、スルホ基、置換または無置換の、アルキルアミノ基またはアルコキシ基を表す。ただし2つのトリアジン環の間に共役結合はない。)

一般式(III)

【化3】



(式中L₅、L₆は、それぞれ独立に置換または無置換の、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリール基もしくはヘテロ環基で置換されたアミノ基、5もしくは6員の芳香族もしくは非芳香族の含窒素へテロ環化合物から窒素原子に結合した1個の水素原子を取り除いた1価の基；或いはヒドロキシル基、無置換アミノ基、ハロゲン原子、またはスルホ基を表す。Yは置換または無置換の、フェニレン基またはナフチレン基を表す。Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはビリジニウムを表わす。)

一般式(IV)

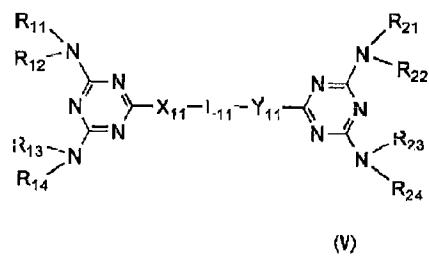
【化4】



(式中L₇、L₈は、それぞれ独立に置換または無置換の、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基で置換されたアミノ基、5もしくは6員の芳香族もしくは非芳香族の含窒素へテロ環化合物から窒素原子に結合した1個の水素原子を取り除いた1価の基；或いはヒドロキシル基、無置換アミノ基、ハロゲン原子、またはスルホ基を表す。Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはビリジニウムを表わす。)

一般式(V)

【化5】



(式中、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₂₁、R₂₂、R₂₃及びR₂₄はそれぞれ独立に水素原子、置換又は無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、L₁₁はヘテロ環基を表し、X₁₁及びY₁₁はそれぞれ独立にNR₃、O、Sを表し、R₃は水素原子、C₁～C₆アルキル基を表す。R₁₁とR₁₂、及び／又は、R₁₃とR₁₄、及び／又は、R₂₁とR₂₂、及び／又は、R₂₃とR₂₄は、互いに結合して環を形成してもよい。但し、分子内に-SO₃

(3) 開2003-50447 (P2003-50447A)

M、 $-CO_2M$ 、又は $-OH$ で表される基を少なくとも1つ含有し、ここでMは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はピリジニウムを表す。又、R₁₁、R₁₂、R₁₃及びR₁₄の少なくとも1つと、R₂₁、R₂₂、R₂₃及びR₂₄の少なくとも1つとが互いに結合して環を形成することはない。更に、上記の式の分子内には、アゾ基を含有しない。)

【請求項2】一般式(III)で示される化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

【請求項3】処理剤形態が顆粒状又は錠剤状であることを特徴とする請求項1又は2に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

【請求項4】一般式(I)～(V)で示される化合物の少なくとも一つとチオ硫酸塩及び/又はアミノポリカルボン酸の第二鉄錯塩とを同一容器内に含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

【請求項5】一般式(I)～(V)で示される化合物の少なくとも一つとパラフェニレンジアミン系現像主薬とを同一容器内に含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

【請求項6】処理剤形態が内部核と該内部核を被覆する1層以上の層構造を有するコア/シェル型の顆粒であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料（以下、単に感光材料と記すこともある）の写真現像処理剤（以後、単に処理剤という）に関するものであり、特に固体処理剤及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、一般ユーザーへの迅速サービスや写真店と現像所間の集配輸送の合理化のために写真店の店頭に設置して写真感光材料の処理を行うミニラボと称する自動現像処理機が急激に普及している。従来はミニラボ用処理剤として液体濃縮物が供給されてきたが、処理剤が液体であるがために、輸送時の規制、衝撃による容器破損の危険性、現像所における取扱上の不便、貯蔵スペースの制約などの問題があった。これらを解決するために、例えば特開平2-109042号公報では顆粒型処理剤、特開平5-127322号公報では錠剤型処理剤、さらに特開平5-188533号公報では固体処理剤を処理槽に直接添加する処理方法等が提示されている。

【0003】これらの方法によれば、処理剤を固体で供給することが可能となるが、処理剤の保存中、あるいは

処理機内に装填した状態のときに、固体処理剤が吸湿して安定性が損なわれ、更に固体処理剤同士がくっついてしまういわゆる固結が発生するなどの新たな問題が生じることが判明した。特に、固体処理剤が吸湿性の高いアルカリ金属水酸化物やチオ硫酸塩を含有している場合には、固体処理剤を処理槽に直接添加する上記の方法を行うと、固体処理剤が装填されてから添加されるまで処理機内の高温状態に置かれる状況のもとでは、固結が起こって現像処理作業の支障となり、また組成の劣化が急激に起こり、さらに写真の仕上がり品質にも悪影響を及ぼしていた。

【0004】固体処理剤の経時による固結や組成の劣化を防止するため、特開平6-123947号公報ではアルキル置換ヒドロキシルアミン含有組成物とアルカリ金属水酸化物を均一混合する方法、また、特開平5-93911号、同5-134362号公報には2層以上の層構造を有する顆粒剤及び錠剤、さらに特開平8-137055号公報には水溶性シリコン化合物を含有する固体処理剤が開示されている。しかし、高温状態ではその効果は不十分であり、上記問題を解決するには十分なものではなかった。

【0005】固体処理剤のもう一つの課題は、固体処理剤を補充タンクまたは処理槽に添加して溶解するときの溶解に時間がかかることであり、これも液体調合処理剤に対する固体処理剤の不利な点とされている。

【0006】固体処理剤は、輸送適性をはじめ、前記したような利点を有する処理剤であるので、その弱点である経時安定性の不足、とくに高温、高温の環境下で長期間おかれたとき固結の発生と組成劣化を起こしやすい不安定性と、溶解速度の遅いこと、とくに塩濃度の高い処理槽に直接添加するときの溶解しにくさとを解決して実用価値を高めることが強く望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第一の目的は、コンパクトな固体処理剤を提供することにある。本発明の第二の目的は、溶解性を顕著に向上させた固体処理剤を提供することにある。本発明の第三の目的は、高温高湿下での長期経時で発生する固体同士の固結を顕著に低減させた固体処理剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した保存中の経時安定性と溶解時の易溶解性とを併せ持つ手段を鋭意検討したところ、一般式(I)～(V)のいずれかで示される化合物は、固体処理剤の溶解促進効果を有しており、しかも固体化合物の長期経時中の固結防止効果をも有していることを新たに見出すことができ、この発見に基づいて本発明に到達した。すなわち、上記目的は下記の構成の本発明によって達成される。

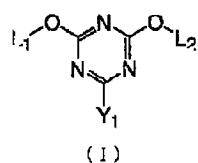
【0009】1. 下記一般式(I)～(V)で示される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とするハ

ロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

一般式(I)

【0010】

【化6】

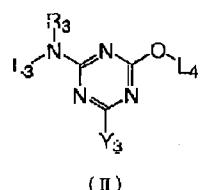


【0011】一般式(I)において、L₁、L₂はそれぞれ独立に置換または無置換の、アリール基、ヘテロ環基またはアルキル基を表し、少なくとも一方はアリール基またはヘテロ環基である。Y₁は無置換アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、スルホ基、置換または無置換の、アルキルアミノ基、またはアルコキシ基を表す。ただし2つのトリアジン環の間に共役結合はない。

一般式(II)

【0012】

【化7】



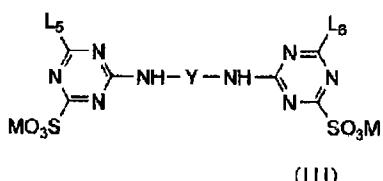
【0013】一般式(II)において、L₃とL₄はそれぞれ独立に置換または無置換の、アリール基、ヘテロ環基またはアルキル基を表し、少なくとも一方はアリール基

またはヘテロ環基である。R₃は水素原子、置換または無置換のアルキル基を表す。Y₃は無置換アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、スルホ基、置換または無置換の、アルキルアミノ基またはアルコキシ基を表す。ただし2つのトリアジン環の間に共役結合はない。

一般式(III)

【0014】

【化8】



【0015】一般式(III)において、L₅、L₆は、それぞれ独立に置換または無置換の、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリール基もしくはヘテロ環基で置換されたアミノ基、5もしくは6員の芳香族もしくは非芳香族の含窒素ヘテロ環化合物から窒素原子に結合した1個の水素原子を取り除いた1価の基；或いはヒドロキシル基、無置換アミノ基、ハロゲン原子、またはスルホ基を表す。Yは置換または無置換の、フェニレン基またはナフチレン基を表す。Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはピリジニウムを表わす。

一般式(IV)

【0016】

【化9】

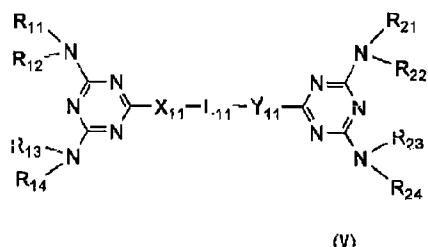


【0017】一般式(IV)において、L₇、L₈は、それぞれ独立に置換または無置換の、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環基で置換されたアミノ基、5もしくは6員の芳香族もしくは非芳香族の含窒素ヘテロ環化合物から窒素原子に結合した1個の水素原子を取り除いた1価の基；或いはヒドロキシル基、無置換アミノ基、ハロゲン原子、またはスルホ基を表す。Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはピリジニウムを表わす。

一般式(V)

【0018】

【化10】



【0019】一般式(V)において、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₂₁、R₂₂、R₂₃及びR₂₄はそれぞれ独立に水素原子、置換又は無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、L₁₁はヘテロ環基を表し、X₁₁及びY₁₁はそれぞれ独立にN R₃、O、Sを表し、R₃は水素原子、C₁—C₆アルキル基を表す。R₁₁とR₁₂、及び／又は、R₁₃とR₁₄、及び／又は、R₂₁とR₂₂、及

び／又は、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成してもよい。但し、分子内に $-SO_3M$ 、 $-CO_2M$ 、又は $-OH$ で表される基を少なくとも1つ含有し、ここでMは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はピリジニウムを表す。又、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} の少なくとも1つと、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} の少なくとも1つが互いに結合して環を形成することはない。更に、上記の式の分子内には、アゾ基を含有しない。

【0020】2. 一般式(III)で示される化合物を含有することを特徴とする上記1に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

【0021】3. 処理剤形態が顆粒状又は錠剤状であることを特徴とする上記1又は2に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

【0022】4. 一般式(I)～(V)で示される化合物の少なくとも一つとチオ硫酸塩及び／又はアミノポリカルボン酸の第二鉄錯塩とを同一容器内に含有することを特徴とする上記1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

【0023】5. 一般式(I)～(V)で示される化合物の少なくとも一つとパラフェニレンジアミン系現像主薬とを同一容器内に含有することを特徴とする上記1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

【0024】6. 処理剤形態が内部核と該内部核を被覆する1層以上の層構造を有するコア／シェル型の顆粒であることを特徴とする上記1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固体処理剤。

【0025】一般式(I)～(V)で示される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする本発明の固体処理剤は、固体処理剤としてのいずれの形態であっても効果を発揮するが、とりわけ吸湿固化（くっつき）し易い顆粒状処理剤や、溶解速度が比較的遅い錠剤型処理剤である場合にその効用が顕著に現れる。

【0026】また、定着剤や漂白定着剤成分であって保存環境の影響を受けて吸湿固化し易いチオ硫酸塩と、漂白剤や漂白定着剤成分であって同様に吸湿固化し易いアミノポリカルボン酸第二鉄錯塩（特にアンモニウム塩）は、それぞれその処理剤容器内に一般式(I)～(V)で示される化合物の少なくとも一つを共存させることによって吸湿固化が抑止されて安定性向上の効用が特に大きい。さらには、漂白定着剤成分としてチオ硫酸塩及びアミノポリカルボン酸第二鉄錯塩を一般式(I)～(V)で示される化合物の少なくとも一つとともに同一容器に共存させる場合も効果が顕著に発揮される。後者の場合は、チオ硫酸塩とアミノポリカルボン酸第二鉄錯塩が、それぞれ別個の粉剤、顆粒剤、錠剤で互いに混合されて容器に入れられた場合でも、それぞれが混合されたのち顆粒化又は錠剤化された顆粒又は錠剤組成物の場

合でも、いずれもその程度には差があつても、効果があり、本発明の範囲に含まれる。

【0027】また、前記した顆粒状処理剤に適用する場合においては、顆粒がコア／シェル構造である場合には、特に発明の効果が発揮される。その場合、一般式(I)～(V)のいずれかで示される化合物はコア粒子とシェル層のいずれに加えられてもよいが、シェル層に加えられた場合の方が溶解促進作用が顕著で好ましい。

【0028】また、本発明に関わる上記化合物は、広く一般感光材料のいずれの処理にも、またその処理のいずれの浴工程にも適用される。以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明の一般式(I)及び(II)の化合物について詳しく説明する。 L_1 、 L_2 はそれぞれ独立にアリール基、ヘテロ環基及びアルキル基を表し、 L_1 と L_2 とが同時にアルキル基になることはない。 L_3 、 L_4 はそれぞれ独立にアリール基、ヘテロ環基及びアルキル基を表し、 L_3 と L_4 とが同時にアルキル基になることはない。アリール基、ヘテロ環基、アルキル基は置換基で置換されてもよい。ただしアリール基はスチルベン骨格を持たない。

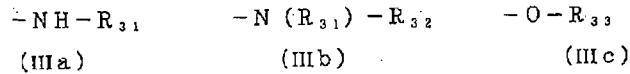
【0030】 L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 がアリール基であるとき、その炭素数は6～20であり、好ましくは6～15、さらに好ましくは6～10であり、例えばフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-トルイル基、ナフチル基が挙げられる。アリール基は水溶性基をもつことが好ましく、水溶性基としてはスルホ基、カルボキシリ基、ヒドロキシリ基、カルバモイル基またはスルファモイル基が挙げられ、スルホ基とカルボキシリ基が特に好ましい。具体的には、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、2-スルホフェニル基、4-スルホフェニル基、2-メチル-4-スルホフェニル基、2, 5-ジスルホフェニル基、4-スルホ-1-ナフチル基、6, 8-ジスルホ-2-ナフチル基、5, 7-ジスルホ-2-ナフチル基が挙げられる。

【0031】 L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 がヘテロ環基であるとき、その炭素数は2～20であり、好ましくは炭素数2～10、さらに好ましくは炭素数3～8の置換もしくは無置換の、5または6員の芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環化合物から1個の水素原子を取り除いた1価の基であり、例えば2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基が挙げられる。

【0032】 L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 がアルキル基であるとき、炭素数が1～20、好ましくは1～8、更に好ましくは1～4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、2-メトキシエチル基が挙げられる。アルキル基は水溶性基で置換されていることが好ましく、水溶性基としてはス

ルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、カルバモイル基またはスルファモイル基が挙げられ、スルホ基、カルボキシル基及びヒドロキシル基が特に好ましい。例えばスルホメチル基、2-スルホエチル基、1, 2-ジカルボキシエチル、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基、3, 4-ジヒドロキシブチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル基が挙げられる。

【0033】 R_3 は水素原子または置換してもよいアルキル基を表し、アルキル基であるとき、炭素数が1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~4の置換もしくは無置換のアルキル基である。例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、2-メトキシエチル基が挙げられる。アルキル基は水溶性基で置換されていてもよく、水溶性基としてはスルホ基、カルボキシル基、ヒド



【0036】一般式(IIIa)~(IIIc)において、 R_{31} 、 R_{32} 、及び R_{33} で表わされるアルキル基としては炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、i-ブロピル基、n-ブロピル基、n-オクチル基、スルホメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-スルホエチル基、2-メトキシエチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、スルホメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-スルホエチル基、1, 2-ジカルボキシエチル基が挙げられる。

【0037】一般式(I)及び一般式(II)の化合物が

ロキシル基、カルバモイル基またはスルファモイル基が挙げられ、スルホ基、カルボキシル基及びヒドロキシル基が特に好ましい。例えばスルホメチル基、2-スルホエチル基、1, 2-ジカルボキシエチル、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基、3, 4-ジヒドロキシブチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル基が挙げられる。

【0034】 Y_1 は無置換アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン、置換してもよいアルキルアミノ基及びアルコキシ基であり、置換してもよいアルキルアミノ基及びアルコキシ基は一般式(IIIa)~(IIIc)のように表される。

一般式(IIIa)~(IIIc)

【0035】

【化11】

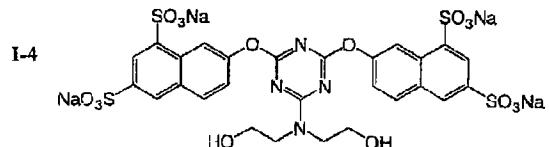
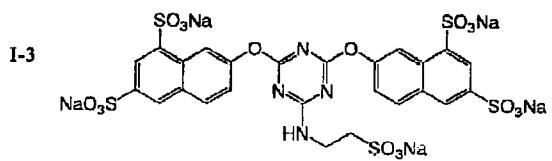
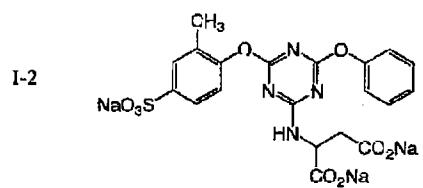
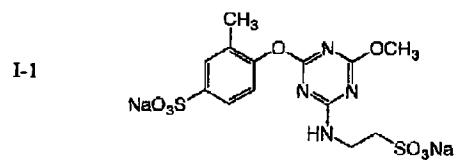
カルボキシル基またはスルホ基を有する場合、これらはフリーボディでも塩でもよく、塩の場合の対塩は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはビリジニウムである。そのうちアルカリ金属、アルカリ土類金属が好ましく、特に好ましいのはNaおよびKである。アンモニウム基としては、例えばアンモニウム、トリエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムが挙げられ、そのうちアンモニウムが好ましい。

【0038】以下に本発明に用いる一般式(I)及び一般式(II)の化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0039】

【化12】

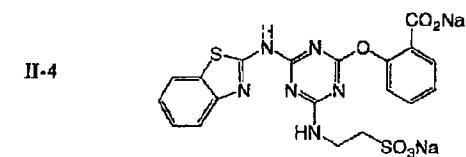
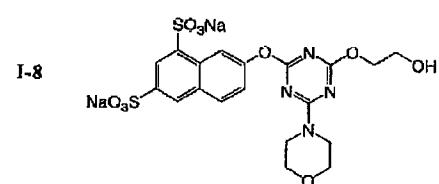
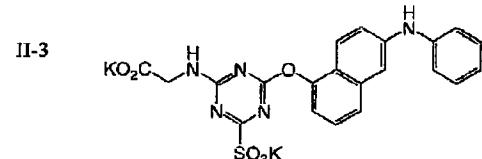
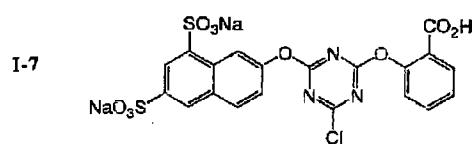
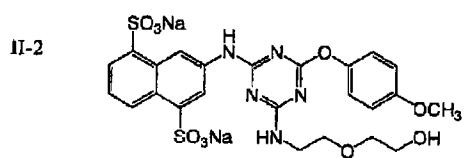
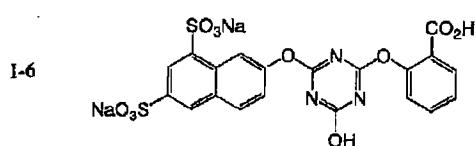
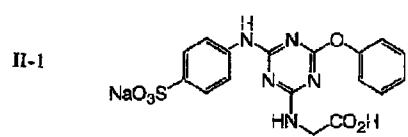
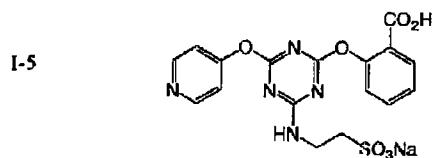
(7) 開2003-50447 (P2003-50447A)



【0040】

【化13】

(8) 開2003-50447 (P2003-50447A)

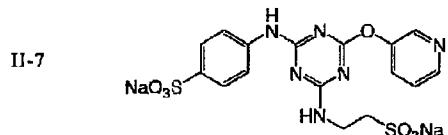
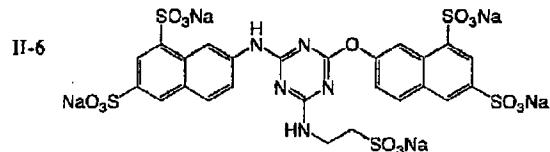


【0041】

【化14】

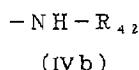
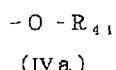
【0042】

【化15】



【0043】本発明に用いる一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物が分子内に不斉炭素を複数個有する場合、同一構造に対して複数の立体異性体が存在するが、本発明は可能性のある全ての立体異性体を示しており、複数の立体異性のうち1つだけを使用することも、あるいはそのうちの数種を混合物として使用することもできる。

【0044】本発明において、一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物は、それぞれ1種を用いても複数を併用しても良く、用いる化合物の数と含有させる処

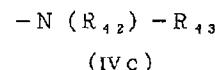


理組成物の種類は任意に選ぶことができる。

【0045】次に、一般式(III)及び一般式(IV)について詳しく説明する。L₅、L₆、L₇及びL₈が、それぞれ置換してもよいアルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環基置換アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基の場合、並びにL₇及びL₈については更にアニリノ基である場合、これらは一般式(IVa)～(IVc)のように表される。

【0046】

【化16】



【0047】一般式(IVa)～(IVc)において、R₄₁、R₄₂又はR₄₃で表わされるアルキル基としては炭素数1～20、好ましくは1～8、更に好ましくは1～4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、i-ブロピル基、n-ブロピル基、2-メトキシエチル基が挙げられる。アルキル基は水溶性基をもつことが好ましく、該水溶性基の具体例としてはスルホ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられ、スルホ基、カルボキシル基及びヒドロキシル基が特に好ましい。この

ようなアルキル基の具体例としてはスルホメチル基、カルボキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-スルホエチル基、2-カルボキシエチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、3,4-ジヒドロキシブチル基、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシル基が挙げられる。

【0048】R₄₁、R₄₂又はR₄₃で表わされるアリール

基としては炭素数6～20、好ましくは6～10、さらに好ましくは6～8の置換もしくは無置換のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基、4-メトキシフェニル基が挙げられる。アリール基は水溶性基をもつことが好ましく、その具体例としてはスルホ基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルファモイル基が挙げられ、スルホ基及びカルボキシル基が特に好ましい。このようなアリール基の具体例としては3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3, 5-ジカルボキシフェニル基、2-スルホフェニル基、4-スルホフェニル基、2, 4-ジスルホフェニル基が挙げられる。

【0049】 R_{41} 、 R_{42} 又は R_{43} がカルボキシル基またはスルホ基を有する場合、これらはフリートでも塩でもよく、この場合対塩は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはピリジニウムである。このうち最も好ましいものはナトリウムおよびカリウムである。

【0050】 R_{41} 、 R_{42} 又は R_{43} で表わされるヘテロ環基としては炭素数2～20の、好ましくは炭素数2～10、さらに好ましくは炭素数3～8の置換もしくは無置換の、5または6員の芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環化合物から1個の水素原子を取り除いた1価の基であり、例えば2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基が挙げられる。

【0051】 L_5 、 L_6 、 L_7 及び L_8 は、5または6員の芳香族もしくは非芳香族の含窒素ヘテロ環化合物から窒素原子に結合した1個の水素原子を取り除いた1価の基であってもよい。環の例としてはピロリジン環、ピペリ

ジン環、ピペラジン環およびモルホリン環が含まれる。あるいは L_5 、 L_6 、 L_7 及び L_8 がアミノ基の水素原子が外れて連結したアミノ酸残基でもよく、ヒドロキシル基の水素原子が外れて連結したヒドロキシ有機酸残基でもよい。

【0052】一般式(III)においてYで表わされる置換または無置換の、フェニレン基またはナフチレン基としては炭素数6～20、好ましくは6～15、さらに好ましくは6～11の置換または無置換のフェニレン基またはナフチレン基であり例えば1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 2-フェニレン、1, 5-ナフチレン、1, 8-ナフチレン、4-カルボキシ-1, 2-フェニレン、5-カルボキシ-1, 3-フェニレン、3-スルホ-1, 4-フェニレン、5-スルホ-1, 3-フェニレン、2, 5-ジメトキシ-1, 4-フェニレン、2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンが挙げられる。

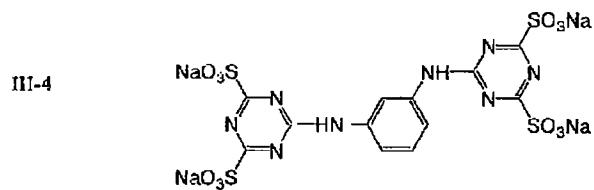
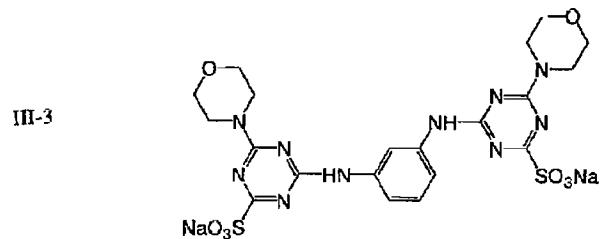
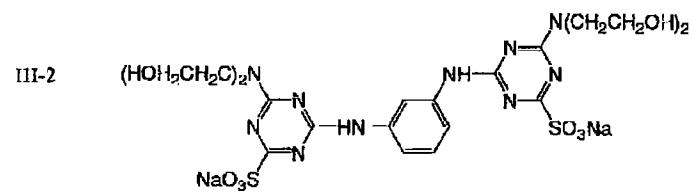
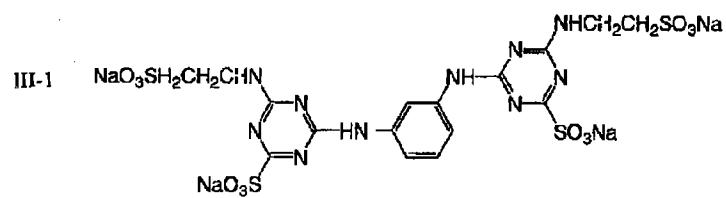
【0053】Yとして好ましくは1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 2-フェニレン、1, 5-ナフチレン、5-カルボキシ-1, 3-フェニレン、5-スルホ-1, 3-フェニレンであり、さらに好ましくは1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレンである。

【0054】以下に本発明に関わる一般式(III)及び(IV)の化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0055】

【化17】

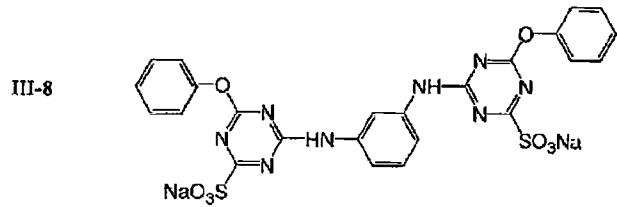
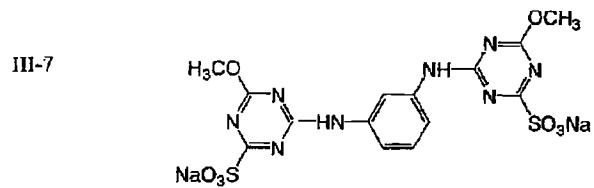
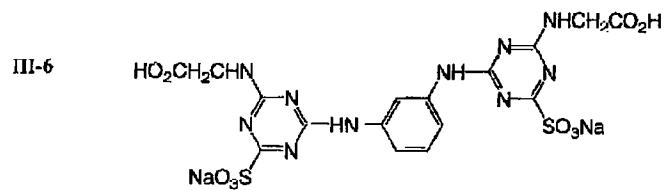
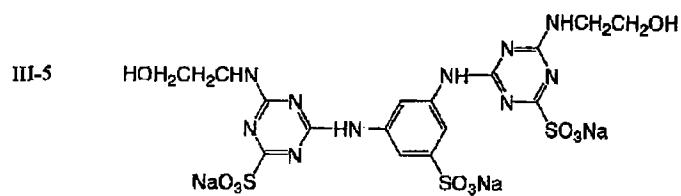
(11) 2003-50447 (P2003-50447A)



【0056】

【化18】

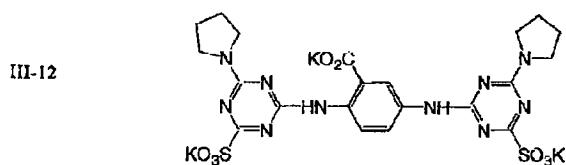
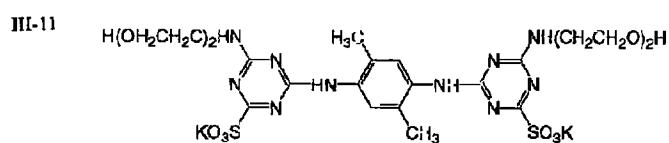
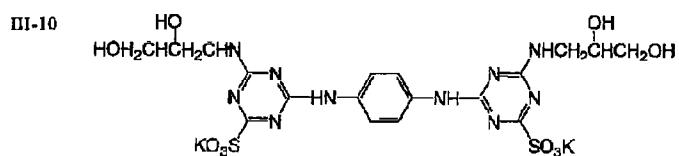
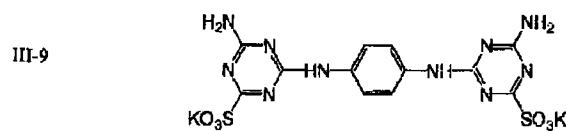
(12) 2003-50447 (P2003-50447A)



【0057】

【化19】

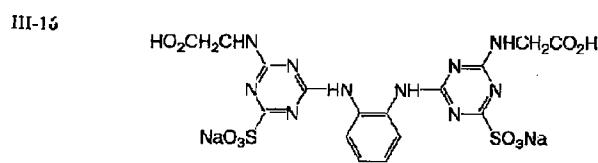
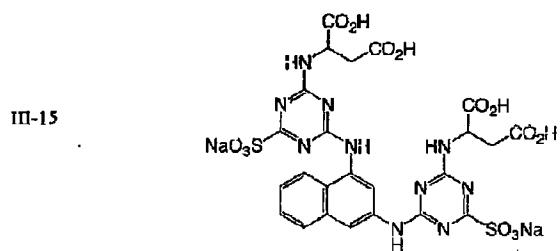
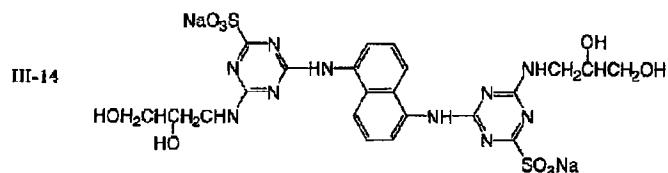
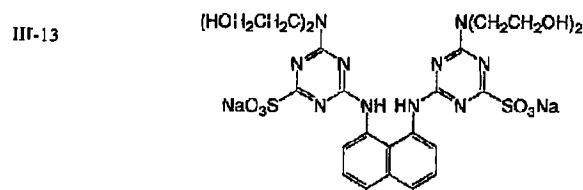
(13) 12003-50447 (P2003-50447A)



【0058】

【化20】

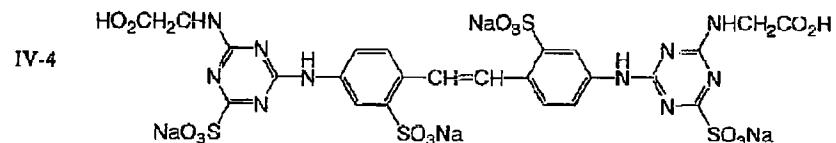
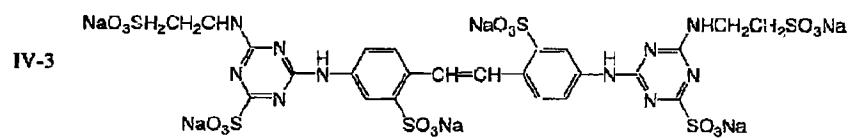
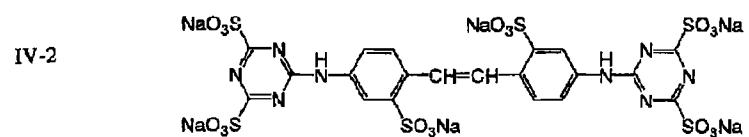
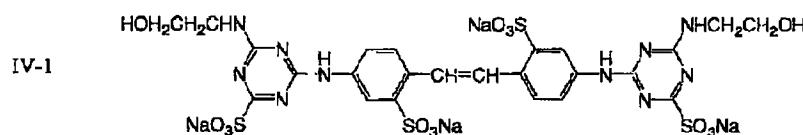
(14) 2003-50447 (P2003-50447A)



【0059】

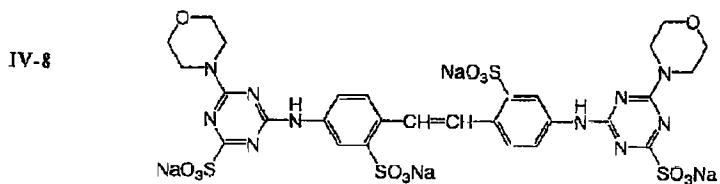
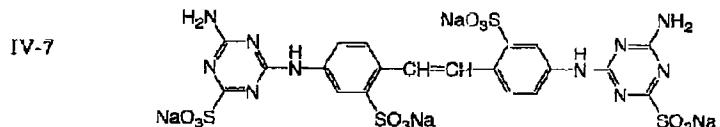
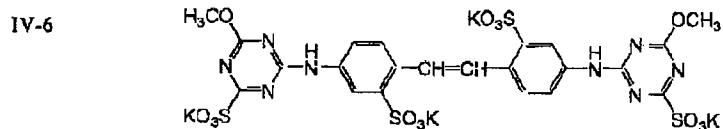
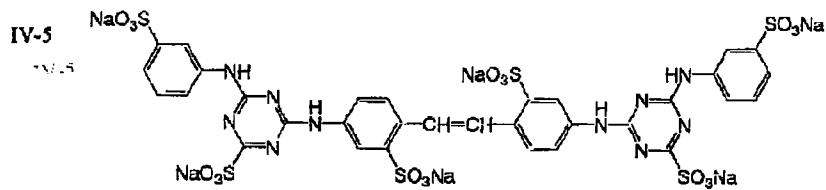
【化21】

(15) 2003-50447 (P2003-50447A)



【0060】

【化22】



【0061】本発明に用いる一般式(III)及び一般式(IV)のいずれかで表される化合物が分子内に不斉炭素を複数個有する場合、同一構造に対して複数の立体異性体が存在するが、本発明は可能性のある全ての立体異性体を示しており、複数の立体異性のうち1つだけを使用することも、あるいはそのうちの数種を混合物として使用することもできる。

【0062】本発明において、一般式(III)及び一般式(IV)のいずれかで表される化合物は、それぞれ1種を用いても複数を併用しても良く、用いる化合物の数と含有させる処理組成物の種類は任意に選ぶことができる。

【0063】つぎに、一般式(V)について詳しく説明する。R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₂₁、R₂₂、R₂₃及びR₂₄はそれぞれ独立に水素原子、置換又は無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、アルキル基としては、好ましくは炭素数1-20、より好ましくは1-8、更に好ましくは1-4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、i-ブロピル基、n-ブロピル基、n-オクチル基、スルホメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-スルホエチ

ル基、2-メトキシエチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル基、2-{2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、3,4-ジヒドロキシプロピル基、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキル基が挙げられる。アリール基としては、好ましくは炭素数6-20、より好ましくは6-10、更に好ましくは6-8の置換もしくは無置換のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3,5-ジカルボキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-スルホフェニル基、4-スルホフェニル基が挙げられる。ヘテロ環基としては、好ましくは炭素数2-20、より好ましくは2-10、更に好ましくは2-8の置換もしくは無置換の、5又は6員環のヘテロ環基であり、例えば2-フリル基、2-ビリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基が挙げられる。

【0064】R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₂₁、R₂₂、R₂₃及びR₂₄は、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、スルホメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシ

(17) 月2003-50447 (P2003-50447A)

プロピル基、2-スルホエチル基、2-メトキシエチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル基、2-{2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}エチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、3,4-ジヒドロキシブチル基、フェニル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3,5-ジカルボキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-スルホフェニル基、4-スルホフェニル基であり、更に好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、スルホメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-スルホエチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、フェニル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、2-スルホフェニル基、4-スルホフェニル基である。

【0065】 L_{11} で表されるヘテロ環基としては、好ましくは炭素数2-20、より好ましくは2-10、更に好ましくは2-8の置換もしくは無置換のヘテロ環基であり、例えば3,5-(1,2,4-トリアゾール)-ジイル基、3,5-イソチアゾールジイル基、2,6-ピリジンジイル基、2,6-ピラジンジイル基、2,6-ピリミジンジイル基、3,6-ピリダジンジイル基、1,4-フタラジンジイル基が挙げられる。

【0066】 X_{11} 及び Y_{11} は、それぞれ独立にNR₃、O、Sを表し、R₃で表される置換基は水素原子、炭素数1~6のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、i

-プロピル基、n-プロピル基が挙げられる）である。

【0067】R₁₁とR₁₂、及び/又は、R₁₃とR₁₄、及び/又は、R₂₁とR₂₂、及び/又は、R₂₃とR₂₄は、互いに結合して環を形成してもよい。形成する環は5員環又は6員環であることが好ましい。又、R₁₁、R₁₂、R₁₃及びR₁₄の少なくとも1つと、R₂₁、R₂₂、R₂₃及びR₂₄の少なくとも1つとが互いに結合して環を形成することはない。

【0068】一般式(V)で表される化合物はカルボキシル基、スルホ基または水酸基を有し、好ましくは分子内にスルホ基とカルボキシル基の片方又は両方を合計2個以上有する。これらはフリー体でも塩でもよく、塩の場合の対塩は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたはビリジニウムである。そのうちアルカリ金属、アルカリ土類金属が好ましく、特に好ましいのはNaおよびKである。アンモニウム基としては、例えばアンモニウム、トリエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムが挙げられ、そのうちアンモニウムが好ましい。更に、上記一般式(V)で表される化合物の分子内にはアゾ基は含有されない。

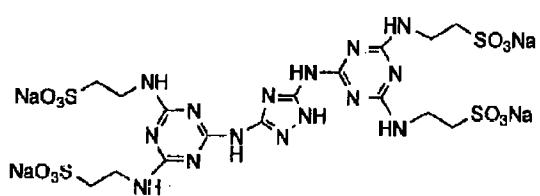
【0069】以下に本発明に用いる一般式(V)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0070】

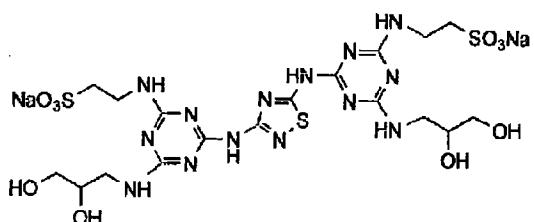
【化23】

(18) 2003-50447 (P2003-50447A)

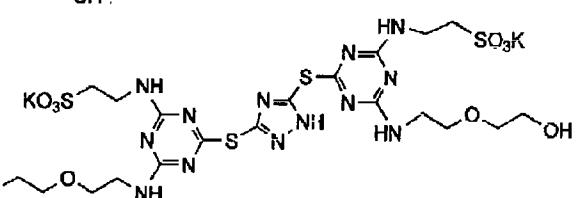
V-1



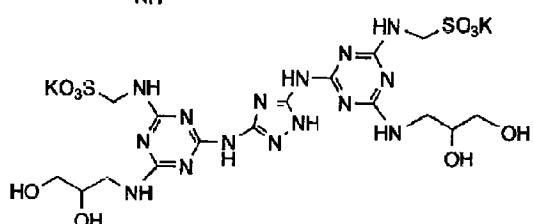
V-2



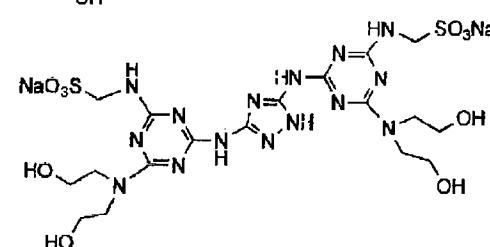
V-3



V-4



V-5

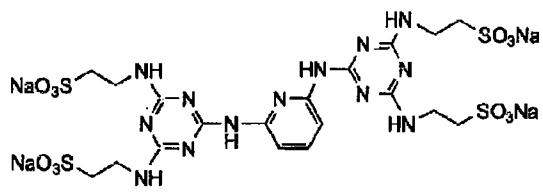


【0071】

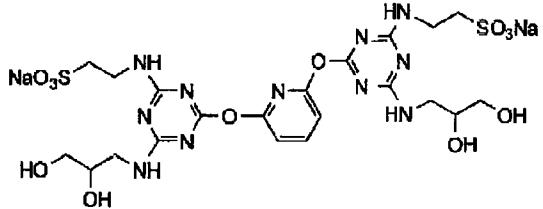
【化24】

(19) 2003-50447 (P2003-50447A)

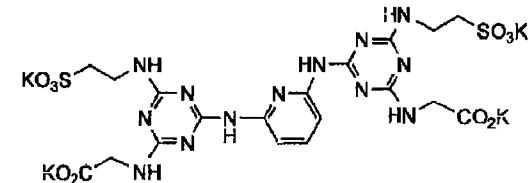
V-6



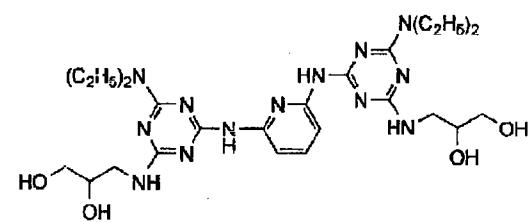
V-7



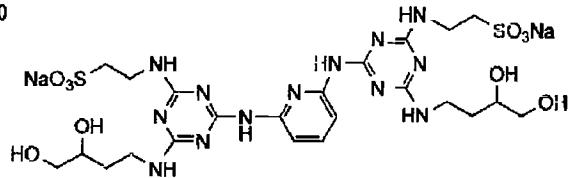
V-8



V-9



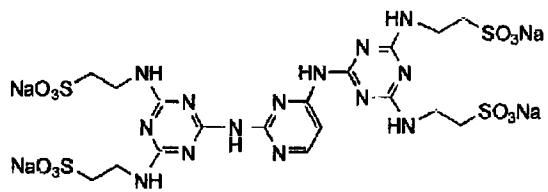
V-10



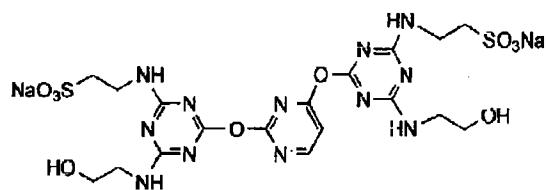
【0072】

【化25】

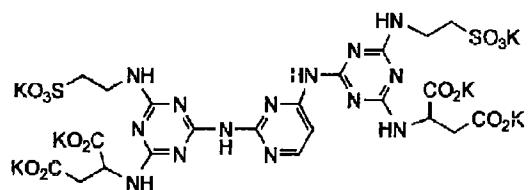
V-11



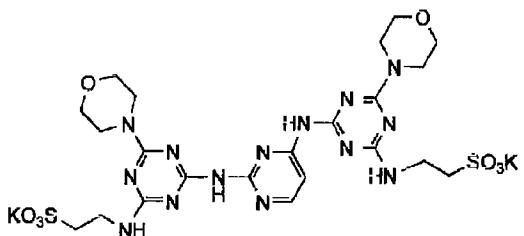
V-12



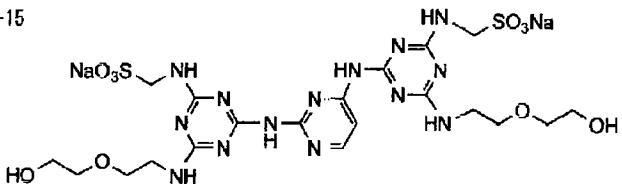
V-13



V-14



V-15

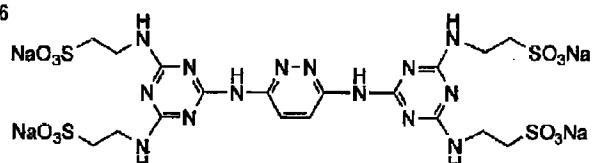


【0073】

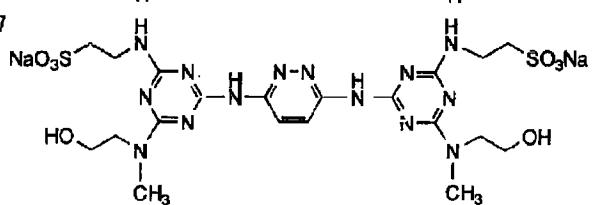
【化26】

(21) 2003-50447 (P2003-50447A)

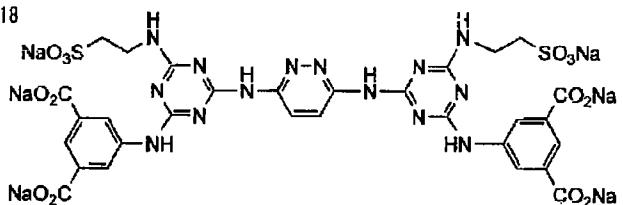
V-16



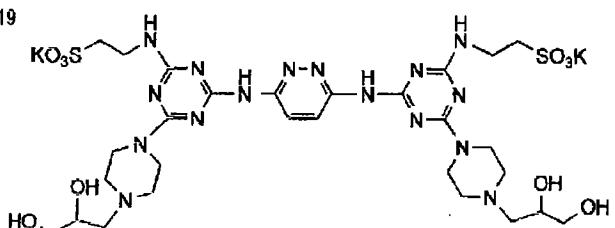
V-17



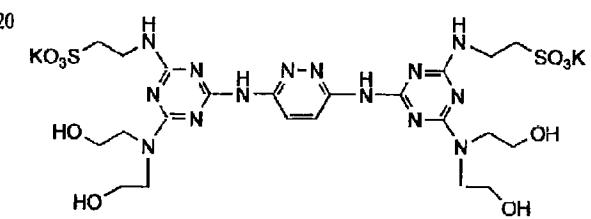
V-18



V-19



V-20

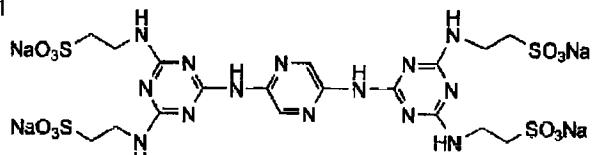


【0074】

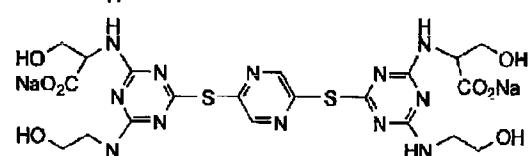
【化27】

(22) 2003-50447 (P2003-50447A)

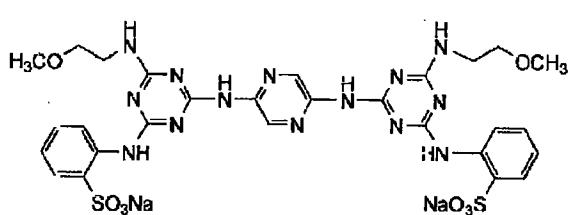
V-21



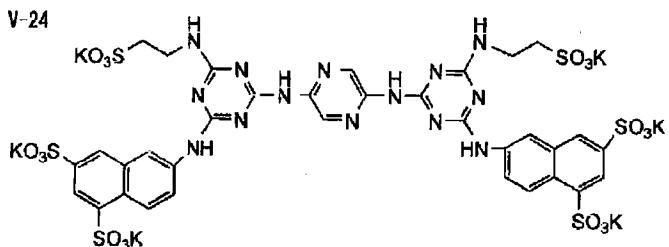
V-22



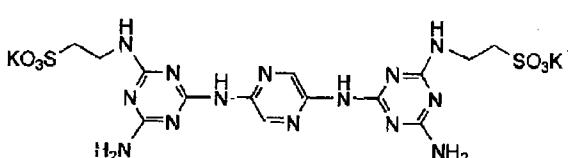
V-23



V-24



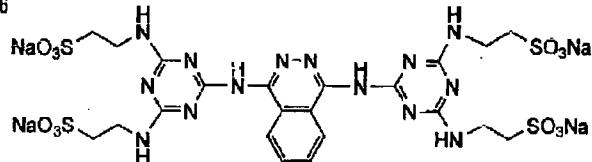
V-25



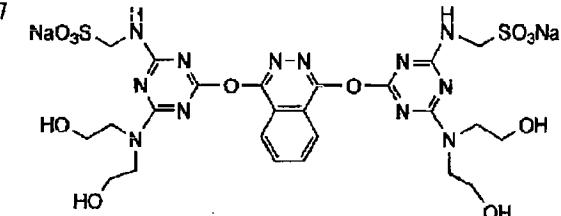
【0075】

【化28】

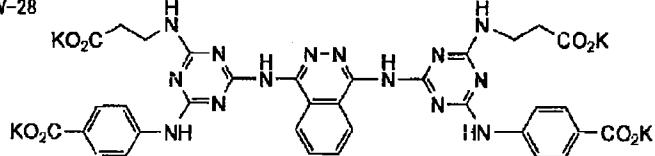
V-26



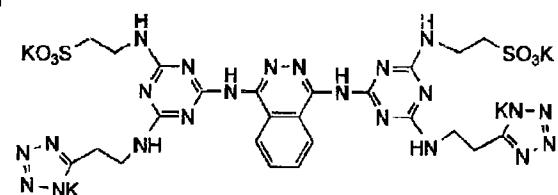
V-27



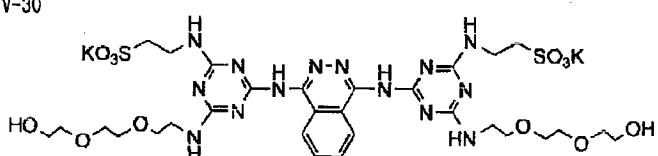
V-28



V-29



V-30



【0076】本発明に用いる一般式(V)で表される化合物が分子内に不斉炭素を複数個有する場合、同一構造に対して複数の立体異性体が存在するが、本発明は可能性のある全ての立体異性体を示しており、複数の立体異性のうち1つだけを使用することも、あるいはそのうちの数種を混合物として使用することもできる。

【0077】本発明において一般式(V)で表される化合物は、それぞれ1種を用いても複数を併用してもよく、用いる化合物の数と含有させる処理組成物の種類は任意に選ぶことができる。

【0078】本発明においては、上記一般式(I)～(V)のいずれかで表される化合物を1種のみ用いることで効果を現すことができるが、溶解性の向上など必要に応じて2種以上混合して用いることも好ましい。一般式(I)～(V)のいずれかで表される化合物は、本発明の処理剤から調整される処理液中に0.1～10ミリモル/リットル含有され、好ましくは0.2～5ミリモル/リットル、最も好ましくは0.3～3ミリモル/リ

ットル含有される。

【0079】また、一般式(I)～(V)のいずれかで表される化合物を一般式(I)～(V)以外のトリアジニルスチルベン化合物と併用して用いることもでき、例えば特開平6-329936、特開平7-140625号、特開平10-104809号、特開2000-39690号公報に記載のトリアジニルスチルベン化合物を併用することもできる。市販の化合物は、例えば「染色ノート」第19版(色染社)P.165～P.168に記載されており、その中に記載されている製品のなかでも、Blankophor BSU1iq、REUまたはHakkol BRKが好ましい。

【0080】一般式(I)～(V)のいずれかで表される化合物は、例えば松井弘次著、有機合成化学協会誌、第17巻528頁(1959年刊)及び特許第2,618,748号を参考にして合成することができる。すなわち、塩化シアヌルにまずフェニレンジアミン誘導体またはナフタレンジアミン誘導体を反応させ、次いで

アミン類を順次反応させる方法が好ましい。あるいはフェニレンジアミン誘導体またはナフタレンジアミン誘導体を第二段階または最後に反応させることも好ましい。この反応に用いる溶媒としては、例えば水およびアルコール類、ケトン類、エーテル類、アミド類などの有機溶媒が挙げられるが、水および水溶性の有機溶媒が好ましく、これらの混合溶媒でもよい。なかでも水とアセトンの混合溶媒系が最も好ましい。また用いる塩基としてはトリエチルアミン、ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセンなどの有機塩基、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの無機塩基が挙げられる。これらのうち、無機塩基が好ましく、中でも水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが好ましい。反応温度は-20℃～150℃の範囲で可能であり、好ましくは-10℃～100℃の範囲である。更に詳しく述べると第一段階は-10℃～10℃が好ましく、第二段階は0℃～40℃が好ましく、第三段階は40℃～100℃が好ましい。

【0081】次に、上記の一般式(I)～(V)のいずれかの化合物を含有する本発明の固体処理剤について説明する。本明細書において、固体処理剤というのは、外観形態が固体状を有している処理剤であればよく、具体的には以下のものが挙げられる。錠剤、粒状物(顆粒)又は粉状物等の一単体又はその集合物、上記の単体または集合物若しくは本発明の化合物を含有する処理液を水溶性、酸可溶性又はアルカリ可溶性樹脂でカプセル化したもの、上記の単体または集合物を水溶性、酸可溶性又はアルカリ可溶性樹脂フィルムで包装してなるもの、その他、非流動性の固状物質からなり外観形状を有する処理剤で、例えばペースト状の処理剤等を含む。

【0082】処理剤は、単葉構成のもの、複数化合物の混合組成のものがあるが、保管、輸送、使用などの便宜上、同一処理槽に用いられるいくつかの処理剤を一まとめに調合したパーツ形態のもの、同一処理に用いられるパーツを一まとめにしたキット形態のものを含んでいる。写真処理分野では、これらの調合処理剤形態のものも処理剤と呼ばれている。本明細書においても、とくに明確化する必要がない場合は、これらの調合された形態の処理剤も、単に処理剤と呼ぶこともある。

【0083】写真処理剤を固形化するには、濃厚液又は微粉ないし粒状写真処理剤と水溶性バインダーを混練し、成形するか、仮成形した写真処理剤の表面に水溶性バインダーを噴霧したりすることにより、被覆層を形成する等、任意の手段が採用できる(特開平4-29136号、同4-85535号、同4-85536号、同4-88533号、同4-85534号、同4-172341号参照)。

【0084】本発明において固体処理剤が顆粒または錠

剤である場合、バインダーとして可溶性澱粉、デキストリン、マニトール、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミドなどの水溶性高分子化合物を、重量比で0.1～1.0%含有せしめることが好ましく、特には可溶性澱粉、デキストリン、マニトールを含有せしめることが好ましい。

【0085】上記の固体処理剤の中でも、錠剤又は顆粒が本発明を実施する上で最も好ましく、更に上記処理剤を水溶性フィルムないしバインダーで包装又は結着・被覆することも好ましい態様である。

【0086】本発明でいう粉末とは、微粒結晶(又は非晶質体)の集合体のことをいう。本発明でいう顆粒とは、粉末に造粒工程を加えたもので、粒径50～500μmの粒状物のことをいう。本発明でいう錠剤とは、粉末又は顆粒を一定の形状に圧縮成型したものと/orを言う。

【0087】なお、本発明においては、固体処理剤が粉末及び/又は顆粒状の処理剤成分を加圧圧縮して得られる錠剤が好ましい。この時の圧縮圧力としては、100～1500kg/cm²が好ましく、特には500～1000kg/cm²の範囲が、錠剤の強度、溶解性の点から好ましい。

【0088】好ましい錠剤の製造法としては粉末状の固体処理剤を造粒した後打錠工程を行い成形する方法である。単に固体処理剤成分を混合し打錠工程により成形された固体処理剤より溶解性や保存性が改良され結果として写真性能も安定になるという利点がある。

【0089】錠剤形成のための造粒方法は、造粒ハンドブック(日本粉体工業技術協会編)に記載されており、好ましい方法として、転動造粒、押し出し造粒、圧縮造粒、解碎造粒、攪拌造粒、流動層造粒、噴霧乾燥造粒等公知の方法を用いることができる。それらの詳細は、次ぎに述べる処理剤の顆粒化の項で述べる。

【0090】錠剤形成のためには、得られた造粒物の平均粒径は造粒物を混合し、加圧圧縮する際、成分の不均一化、いわゆる偏析が起こりにくいという点で、100～800μmのものを用いることが好ましく、より好ましくは200～750μmである。さらに粒度分布は造粒物粒子の60%以上が±100～150μmの偏差内にあるものが好ましい。得られた造粒物はそのまま顆粒として用いられる。次に得られた造粒物を加圧圧縮する際には公知の圧縮機、例えば油圧プレス機、単発式打錠機、ローター式打錠機、プリケッティングマシンを用いることができる。加圧圧縮されて得られる固体処理剤は任意の形態を取ることが可能であるが、生産性、取扱い性の観点から又はユーザーが使用する場合の粉塵の問題からは円筒型、いわゆる錠剤が好ましい。

【0091】さらには好ましくは、造粒時、各成分毎例えればアルカリ剤、還元剤、漂白剤、保恒剤等を分別造粒す

ることによって更に上記効果が顕著になる。

【0092】錠剤処理剤の製造方法は、例えば、特開昭51-61837号、同54-155038号、同52-88025号、英国特許1213808号の明細書に記載される一般的な方法で製造できる。

【0093】本発明においては、溶解性向上の点から顆粒であることが特に好ましい。顆粒処理剤は、上記の錠剤製造の前段としての造粒操作で述べたことが当てはまるほか、例えば、特開平2-109042号、同2-109043号、同3-39735号及び同3-39739号等の明細書に記載される一般的な方法で製造できる。その中でも以下に代表的造粒法を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0094】(1) 転動造粒法(造粒ハンドブック p133)

回転ドラムあるいは回転皿などの回転容器内において原料粉体を転動(ころがし)させながら液(バインダー)を散布し、界面エネルギーを原動力に雪だるま式に凝集を進めて造粒する方法。

(2) 圧縮型造粒法(造粒ハンドブック p199)

回転する2つのロール間で、粉体原料を圧縮し成形する操作によってロール表面にブリケットのポケットが刻まれた成形造粒を行うブリケッティングと称する方法及び表面平滑型で板状のフレークに成形し、その後このフレークを解碎するコンパクティングと称する方法。

(3) 攪拌造粒法(造粒ハンドブック p379)

容器内に設けられた攪拌翼などを用い強制的に原料粉体に流動運動を与え、液を噴霧しつつ凝集造粒を行う方法。

【0095】(4) 押し出し造粒法(造粒ハンドブック p169)

原材料をダイやスクリーンの細孔から押し出して造粒する方法。押し出す機構にはスクリュー型、ロール型、ブレード型、自己成形型、ラム型などが用いられる。

(5) 破砕型造粒法(造粒ハンドブック p349)

乾式法と湿式法がある。乾式法は前述の圧縮造粒法で得られたブリケットやコンパクトフレークなどを破砕して顆粒を得る方法。湿式法はあらかじめ粉体材料を加湿し、こねたものを破碎造粒する操作で、いずれの場合もハンマーによる衝撃、カッターなどによるせん断、凹凸歯型ロールや波型ロールなどを用いて圧縮破碎細分するものである。

(6) 流動層造粒法(造粒ハンドブック p283)

下から吹き上げる流体中に粉体を浮遊懸濁させた状態に保ちながら、結合剤を噴霧して造粒する方法。この操作は流動化法という単位操作に属するが、これに転動、攪拌作用を併用させた流動層多機能型造粒機もある。

【0096】(7) コーティング造粒法(造粒ハンドブック p409)

核に被覆物質やバインダーの溶液を噴霧した核表面に背

負う粒子を付着させる造粒方法。回転ドラムで転動するパンコーティング、回転円板で転動する転動コーティング、空気流による流動層を形成する流動層コーティング、ローターの回転による遠心力とスリットエアーにより遊星運動をおこす遠心流動型コーティング等の種類がある。

(8) 溶融造粒法(造粒ハンドブック p227)

溶融状態にある物質を噴射または板上滴下などにより細分化あるいはフレーク状にして、冷却凝固する方法。

(9) 噴霧乾燥造粒法(造粒ハンドブック p249)

乾燥塔内の熱風気流中において、溶液、ペースト、懸濁液などを噴霧微粒化し、同時に水分を蒸発させて乾燥粒子とする造粒方法。

【0097】(10) 液相造粒法(造粒ハンドブック p439)

マイクロカプセルの製造方法として知られているカプセル造粒方法。界面重合法、液中硬化被膜法、エマルジョン法、内包物交換法、スプレードライリング法等がある。

(11) 真空凍結造粒法(造粒ハンドブック p469)

常温では粒形を維持できない湿潤材料を用い、凍結(冷却固化)状態を利用して粒状物をつくる方法。

【0098】本発明においては、顆粒型固体処理剤の中でも、コア/シェル構造を有する顆粒が好ましい。内部核とそれを被覆する層からなる顆粒の粒子構造は、一般にコア/シェル構造と呼ばれる構造であるが、シェル層は、複数の層の多重層であってもよい。その場合には、構成成分をさらに安定な群に振り分けて構成させることができる。コア/シェル型顆粒の場合には、臨界相対湿度が低く、吸湿性の高い成分は、コアである内部核に含有されることが好ましい。臨界相対湿度が70%以下の吸湿性の高い成分としては、アルカリ金属水酸化物、チオ硫酸塩、炭酸カリウム、硫酸ヒドロキシルアミン、亜硫酸アンモニウムなどのアンモニウム塩が挙げられる。

【0099】アルカリ金属水酸化物は、内部核に含有されるのが好ましいが、アルカリ金属水酸化物の中でも水酸化リチウムは内部核に含ませることによる本発明の効果がとくに顕著である。内部核にチオ硫酸塩を含有する場合、チオ硫酸塩がアンモニウム塩又はナトリウム塩である場合に発明の効果が大きく、とくにアンモニウム塩である場合に本発明の効果が著しい。

【0100】顆粒は内部核の表面が1層以上の被覆層で覆われているが、2~10層被覆されていてよい。被覆層の組成は、後述する処理剤構成成分によって構成されており、とくにアルカリ金属水酸化物やチオ硫酸塩を除いた処理剤構成成分からなることが好ましい。また、接着性、安定性、機械的強度などの諸観点から、処理剤構成成分以外に無機塩、水溶性ポリマー等の現像不活性物質を含有させることもできる。シェルである被覆層の臨界相対湿度は内部核の臨界相対湿度よりも高いことが

好ましい。被覆層の臨界相対湿度は70%以上であることがさらに好ましい。本発明において、被覆層の総質量が内部核の質量に対して0.5倍以上であることが好ましい。より好ましくは0.8倍以上であり、1.0倍以上であることが特に好ましい。この上限値としては、500倍以下が好ましい。

【0101】顆粒を構成する処理剤成分を、内部核すなわちコア成分と、被覆層成分すなわちシェル成分とに振り分ける振り分け方は、公知の化学的知見にしたがって、構成成分を①吸湿性化合物単独、又は吸湿性化合物及びその化合物と混合可能な少量の他の成分との混合組成物と、②互いに混合してもよい一つまたは複数の他の成分からなる組成物群に別けて、①の単独成分又は組成物群を内部核に、②の単独成分又は混合組成物群を1層以上の被覆層とするという複合構造の顆粒設計指針にしたがって、さらに振り分け方の最適化を行って顆粒を製造する。

【0102】コア／シェル型顆粒は、球形であることが好ましい。球形とは、真球であっても、真球でなくてもよく、いわゆるペレット、丸薬、ビーズなどの名で一般的に呼ばれる粒子形状を含む。本発明において、顆粒の平均粒径が0.5～20mmであることが好ましく、1～15mmであることが更に好ましく、2～10mmであることが非常に好ましい。また、平均粒径が0.5mm以下の顆粒が、顆粒型固体処理剤の10質量%以下であると、本発明の効果が顕著であって好ましい。

【0103】本発明において、内部核の形状は球状、円柱状、角柱状、不定形などの様々な形状に造粒できる。内部核上への多成分の被覆のし易さからは球状が好ましく、内部核の製造のし易さからは不定形が好ましい。本発明において内部核の平均粒径が0.1～5mmであることが好ましく、0.2～4mmであることが更に好ましく、0.3～3mmであることが非常に好ましい。

【0104】内部核の造粒、前記内部核上への被覆は公知の各種造粒法によって行うことができる。内部核の造粒は圧縮型造粒法で行うことが好ましく、コンパクティング法が本発明の効果が著しく、特に好ましい。また、内部核上への被覆は転動造粒法、流動層造粒法、コーティング造粒法で行うことが好ましく、遠心流動型コーティング機を用いたコーティング造粒法が本発明の効果を有効に発揮でき、特に好ましい。

【0105】顆粒は、その表面に水溶性ポリマーをコーティングすることもできる。コーティングに用いられる水溶性ポリマーの種類に制限はなく、例えばゼラチン、ベクチン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニールアルコール、変性ポリビニールアルコール、ポリビニールビロリドン、ポリビニールビロリドン・ビニールアセテート共重合体、ポリエチレングリコール、ヒドロキシプロビルメチセルロース、カルボキシメチセルロースナトリウム、ヒドロキシエチセルロース、ヒ

ドロキシプロビルセルロース、メチセルロース、アルギン酸ナトリウム塩、キサンタンガム、アラビアガム、トラガントガム、カラヤガム、カラゲナン等の合成、半合成及び天然水溶性高分子物質から選ばれる1種又は2種以上を用いることができ、中でもポリエチレングリコール、ポリビニールビロリドン、ヒドロキシプロビルセルロース、メチセルロース、アラビアガム、カラゲナンの1種又は2種以上を用いることが本発明においてより好ましい。

【0106】水溶性ポリマーのコーティング量は、通常行われるコーティング量である限り格別の制約はないが、顆粒に対して0.001～10質量%が好ましく、0.01～5質量%が特に好ましい。水溶性ポリマーのコーティング方法にも公知の方法を格別の制約なく用いることができるが、前記の転動造粒法、攪拌造粒法、流動層造粒法、コーティング造粒法、溶融造粒法又は噴霧乾燥造粒法を用いることが好ましい。中でも、転動造粒法、流動層造粒法、コーティング造粒法又は噴霧造粒法によって、顆粒表面に1～50%濃度のポリマー水溶液をスプレー コーティングし、乾燥する方法が特に好ましい。

【0107】これらの化合物は市販品により入手するともできるが、"The Chemistry of Organic Silicon Compounds" 1989, JOHN WILEY & SONSに記載の方法にて合成することもできる。また、上記化合物の他、特開平4-149438号に記載の水溶性有機シロキサン化合物も好ましい。

【0108】本発明の固体処理剤は、発色現像処理剤、黑白現像処理剤、漂白処理剤、定着処理剤、漂白定着処理剤、安定処理剤等にのいずれの処理剤としても用いることができる。

【0109】次に、本発明の現像処理剤の組成及び形態について詳細に説明する。固体処理剤は、処理剤を構成する異なる粉剤、錠剤、顆粒を混合することなく単独のパートとして構成してもよく、複数種類の粉剤、錠剤、顆粒を混合して一つのパートを構成してもよい。なお、ここでいうパートとは、当業界で通常用いられ、かつ国際規格（ISO5989）でも定義されているように、処理剤处方を構成する部分構成処理剤を指しており、各パートを一つの溶液に溶解することによって処理液が得られるように構成されている。

【0110】本発明に使用される固体処理剤の容器は、袋、ボトルなどの形態であり、その包装材質は、紙、プラスチック、金属等いかなる材質でも用いることができる。環境への負荷の観点から、紙やプラスチックフィルムで作られた袋状やボトル状容器が好ましい。また、各種の安定性の観点からはバリア性の包材が好ましい。特に酸素透過性が200mL/m²・24hrs・Pa以下のプラスチック材料が好ましい。尚、酸素透過係数は「O₂パーセンション オブ プラスチック コンティナー、モダ

ーンパッキング (O₂ permeation of plastic container, Modern Packing; N.J. Calyan, 1968) の12月号第143～145頁に記載の方法により測定することができる。好ましいプラスチック材料としては、具体的には塩化ビニリデン (PVDC)、ナイロン (NY)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリエステル (PES)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVAL)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリエチレンテレフタレート (PET) 等を挙げることができる。本発明では、酸素透過性を低減する目的で、PVDC、NY、PE、EVA、EVAL及びPETの使用が好ましい。

【0111】固体処理剤の具体的な包装形態としては、フィルム状、袋状あるいはボトル状に成形して使用される。バリア性フィルムで包装した固体写真処理剤とする場合、処理剤を湿気から保護するために、膜厚が1.0～1.50 μmのフィルムが好ましく、バリア包装材がポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィンフィルム、ポリエチレンで耐湿効果を持ち得るクラフト紙、蠅紙、耐湿性セロファン、グラシン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデン-マレイン酸共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリカーボネート、アクリロニトリル系及びアルミニウムの如き金属箔、金属化ポリマー フィルムから選ばれる少なくとも一つ又はこれらを用いた複合材料が好ましく用いられる。

【0112】例えば①ポリエチレンテレフタレート／低密度ポリエチレン、②塩化ビニリデン-マレイン酸共重合体コートセロハン／低密度ポリエチレン、③ポリエチレンテレフタレート／塩化ビニリデン-マレイン酸共重合体／低密度ポリエチレン、④ナイロン／低密度ポリエチレン、⑤低密度ポリエチレン／塩化ビニリデン-マレイン酸共重合体／低密度ポリエチレン、⑥ナイロン／エバール／低密度ポリエチレン、⑦ポリエチレンテレフタレート／エバール／低密度ポリエチレン、⑧アルミ蒸着ポリエチレンテレフタレート等の複合材料よりなるハイバリア（高遮断）性フィルム包装材は水・ガス・光等の高遮断性、堅ろう性、フレキシブル性シール（加工）性等からしても特に好ましく用いられる。これ等ハイバリア性包材については機能性包装材料の新展開（東レリサーチセンター、1990年2月）等に記載されるものが使用できる。

【0113】また、特開昭63-17453に開示された低酸素透過性及び低水蒸気透過性の容器、特開平4-19655、同4-230748開示された真空包装材料も好ましい容器材料として用いることが出来る。

【0114】固体処理剤を防湿包装する方法としては、4方シール3方シールスティック（ピロー包装、ガゼット包装）、PTP（ブリスター包装）、カートリッジが

ある。4方シール、3方シール、スティック（ピロー、ガゼット）包装は形態の違いであり、前記材料が用いられる。ただしピールオープン方式に利用するときはシーラント剤をラミネートしピールオープン適性を持たせる。

【0115】このピールオープンの方式には、通常、凝集破壊方式、界面剥離方式、層間剥離方式がある。凝集破壊方式はホットメルトと言われる接着剤で、ヒートシールラッカーでシール剤として用いる方式であり、開封時にシーラント層の内部凝集破壊により剥離するものである。界面活性剝離方式はフィルム間の界面で剥離する方式であり、シール用フィルム（シーラント）と被着体が完全に融着しておらず適度の強度で剥がせるものであり。シーラントとしては粘着性の樹脂を混合したフィルムであり、被着体の材質によりポリエチレン、ポリプロピレン又はその共重合体、ポリエステル系等を選択することができる。

【0116】さらにシーラントをラミネートフィルムのような多層共押出しフィルムを使い、ラミネートフィルムの層間で剥離するのが層間剥離方式である。また、このようなシーラントは薄いため、通常他のフィルムたとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）、ポリ塩化ビニル、ナイロン、エバール、アルミニウムなどをラミネートして使用するが、防湿性、環境対応及び内容物のマッチングを考えるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エバール等が好ましい。また印刷性を考慮すると最外面は無延伸ポリプロピレンポリエステル、紙などが好ましい。

【0117】シーラントフィルムとしては、たとえばトーセロ製、CMPSフィルム、大日本インキ製ディフランPP-100、PS-300又は凸版印刷製のLTSフィルム、サンエー化学製サンシールFR、サンシールMS等があり、すでにポリエステルとラミネートされているタイプとしてはディクランC-1600T、C-1602Tなどがある。

【0118】PTPはブリスター包装の一形で成形されたPVC、CPPなどのシートに固体処理剤を入れアルミシール材でヒートシールした包装形態である。形成材料として環境上PVCは使用しない方向にあり最近はA-PETや高防湿PP（例えばTAS-1130、TAS-2230、TAS-3230：大成化工（株））が好ましく用いられる。

【0119】処理剤を水溶性フィルムで包装する場合、水溶性フィルムは、ポリビニルアルコール系、メチルセルロース系、ポリエチレンオキサイド系、デンプン系、ポリビニルピロリドン系、ヒドロキシプロピルセルロース系、ブルラン系、デキストラン系及びアラビアガム系、ポリ酢酸ビニル系、ヒドロキシエチルセルロース系、カルボキシエチルセルロース系、カルボキシメチル

ヒドロキシエチルセルロースナトリウム塩系、ポリ(アルキル)オキサゾリン系、ポリエチレングリコール系の基材からなるフィルムが好ましく用いられ、これらの中でも、特にポリビニルアルコール系及びフルラン系のものが好ましく用いられる。

【0120】ポリビニルアルコールは極めて良好なフィルム形成材料であり、ほとんどの条件下で良好な強度及び柔軟性を有する。フィルムとして注型する市販のポリビニルアルコール組成物は分子量及び加水分解の程度が様々であるが、分子量が約10000ないし約100000であることが好ましい。加水分解の程度とは、ポリビニルアルコールの酢酸エステル基が水酸基に置換される割合である。フィルムに適用するには、加水分解の範囲は通常約70%から100%までである。このように、ポリビニルアルコールという言葉は通常ポリ酢酸ビニル化合物を含む。

【0121】これら、水溶性フィルムの製造法は、例えば、特開平2-124945号、特開昭61-97348号、同60-158245号、特開平2-86638号、特開昭57-117867号、特開平2-75650号、特開昭59-226018号、同63-218741号及び同54-13565号明細書等に記載されるが如き一般的な方法で製造される。

【0122】更にこれら水溶性フィルムはソルブロン(アイセロ化学社製)、ハイセロン(日合フィルム社製)、或いはフルラン(林原社製)の名称で市販されているものを用いることができる。また、クリス・クラフト・インダストリーズ(Chris Craft Industries) Inc. のMONO-SOL部門から入手できる7-000シリーズのポリビニルアルコールフィルムは、約34度Fないし約200度Fの水温において溶解し、無害で、高度の化学的抵抗性を示すものであり、特に好ましく用いられる。

【0123】上記水溶性フィルムの膜厚は固体処理剤の保存安定性、水溶性フィルムの溶解時間及び自動現像機内での結晶析出の点で10~120μmのものが好ましく用いられ、特に15~80μmのものが好ましく、とりわけ特に20~60μmのものが好ましく用いられる。

【0124】また、水溶性フィルムは熱可塑性であることが好ましい。これは、ヒートシール加工や超音波溶着加工が容易となるだけでなく、被覆効果もより良好に奏するためである。更に、水溶性フィルムの引張り強度は $0.5 \times 10^6 \sim 5.0 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$ が好ましく、特に $1 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$ が好ましく、とりわけ特に $1.5 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$ が好ましい。これら引張り強度はJIS Z-1521に記載される方法で計測される。

【0125】又、本発明の実施においては、防湿包装材が、分解性プラスチック、特に生分解又は光分解性プラスチックのものを用いることも好ましい。

【0126】生分解性プラスチックは、天然高分子からなるもの、微生物産出ポリマー、生分解性のよい合成ポリマー、プラスチックへの生分解性天然高分子の配合等が挙げられ、光分解性プラスチックは、紫外線で励起され、切断に結びつく基が主鎖に存在するもの等が挙げられる。更に上記に掲げた高分子以外にも光分解性と生分解性との二つの機能を同時に有したものも良好に使用できる。

【0127】これらの具体的な代表例をそれぞれ挙げると、以下のようなになる。生分解性プラスチックとしては、天然高分子多糖類、セルロース、ポリ乳酸、キチン、キトサン、ポリアミノ酸、或いはその修飾体等、微生物産出ポリマーPHB-PHV(3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバレートとの共重合物)を成分とする「Biopol」、微生物産出セルロース等、生分解性のよい合成ポリマーポリビニルアルコール、ポリカプロラクトン等、或いはそれらの共重合物ないし混合物、プラスチックへの生分解性天然高分子の配合生分解性のよい天然高分子としては、デンプンやセルロースがあり、プラスチックに加え形状崩壊性を付与したものである。

【0128】また、プラスチックに光分解性を付与した例としては、光崩壊性のためのカルボニル基の導入等があり、更に崩壊促進のために紫外線吸収剤が添加されることもある。

【0129】この様な分解性プラスチックについては、「科学と工業」第64巻第10号第478~484頁(1990年)、「機能材料」1990年7月号第23~34頁等に一般的に記載されるものが使用できる。また、Biopol(バイオポール)(ICI社製)、Eco(エコ)(Union Carbide社製)、Ecolite(エコライト)(EcoPlastic社製)、Ecostar(エコストー)(St. Lawrence Starch社製)、ナックルP(日本ユニカ社製)等の市販されている分解性プラスチックを使用することができる。

【0130】上記防湿包装材は、好ましくは水分透過係数が $10 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以下のものであり、より好ましくは $5 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以下のものである。固体処理剤の嵩密度は、その溶解性の観点から、0.5~6.0 g/cm³のものが好ましく、特に1.0~5.0 g/cm³のものが好適に用いられる。

【0131】固体処理剤の具体的な溶解方法としては、一旦補充タンク等に貯めた水に溶解してから処理タンクに補充する方法と、処理タンクに補充水と共に直接投入して溶解する方法等が挙げられる。前者の場合補充タンクが処理タンクとは別に必要になってくるので、スペースをとることになる。後者の方がスペースをとらないのでより好ましい。

【0132】固体処理剤を自現機に供給するには、処理された感光材料の面積を自現機の感光材料挿入口に付け

た検出装置により積算し、一定単位に達したら、補充処理剤を所定量ずつ、固形化されている場合には1個あるいは数個ずつ自現機の処理槽部に直接補給するようになる。処理される感光材料の面積検出装置は、一般に従来から用いられているマイクロスイッチ方式、赤外線方式、超音波方式のいずれでも良く、確実に処理される感光材料を検出できればよい。

【0133】固体処理剤の補給方法については、自現機処理槽部、例えば処理液タンク、及び処理液循環系又は温度調節槽及び処理液沪過フィルター部等に直接補給することにより、好ましい結果が得られる。

【0134】固体処理剤を用いる場合、補給する単位に合せて固形写真処理剤の大きさ、形を自由に変えることが可能であり、固体処理剤補給は前記した処理液タンク、処理液循環系、温度調節槽及び処理液沪過フィルター部等の上部より、補給機構を介して、所定量ずつ処理される感光材料の面積検出装置から発信される信号を受けて単位毎に補給されるのが好ましい。

【0135】更に固体処理剤補給部は、自現機の処理槽部や外気の温度及び処理される感光材料による処理液の飛散したものが補給前に固体処理剤と接触しないように工夫されていることが更に好ましい。

【0136】本発明の固体処理剤の処理液添加の別の一態様として、キット構成した容器ごと自動現像機に装着して現像処理に供することも可能である。その場合に好ましい容器の例は、密度が0.941～0.969でメルトイデックスが0.3～5.0g/10minの範囲の高密度ポリエチレン（以後HDPEと呼ぶ）を单一の構成樹脂として作られた容器である。より好ましい密度は0.951～0.969であり、さらに好ましくは0.955～0.965である。また、より好ましいメルトイデックスは0.3～5.0であり、さらに好ましくは0.3～4.0である。メルトイデックスは、ASTM D1238に規定された方法に従い、温度190℃において荷重2.16kgのもとで測定した値である。この容器は500～1500μmの厚さにすることが好ましい。しかし、本発明に用いる処理剤容器は、現像機装着に好都合な上記HDPE容器に限定されず、そのほかの、例えばポリエチレンテレフタート（PET）、ポリ塩化ビニル（PVC）、低密度ポリエチレン（LDPE）などHDPE以外の凡用容器材料や、HDPEであっても上記の密度とメルトイデックスの範囲以外のものから作られた容器も用いることができる。

【0137】以上で本発明に固体処理剤の構造、製造方法、包装形態及び使用形態について説明したので、つぎに各処理剤の構成成分薬品について説明する。本発明の固体処理剤は、現像液、漂白液、定着液、漂白定着液、必要であれば安定液などのいずれの処理剤にも、またカラー写真感光材料用、黑白写真感光材料用のいずれの処理剤にも、あるいは撮影用、プリント用の処理剤のいず

れにも適用できる。

【0138】なお、「現像」と「現像処理」、「現像剤」と「現像処理剤」は、一般に現像工程から乾燥工程までの一連の工程、及び一連の工程用の処理剤を指す広義で用いられる場合と、その中の現像工程のみ及び現像工程用の処理剤を指す狭義の意味の場合があるが、本明細書の記述においてそのいずれかを指すか文章の前後関係からも不明瞭の場合は、広義の場合を「処理」、「処理剤」と記述し、狭義の場合に「現像」、「現像処理剤」と記述している。

【0139】カラー現像剤の構成成分について、まず説明する。カラー現像主薬としては、好ましい例は公知の芳香族第1級アミンカラー現像主薬、とくにp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。

【0140】1) N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン

2) 4-アミノ-3-メチル-N,N-ジエチルアニリン

3) 4-アミノ-N-(β-ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン

4) 4-アミノ-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アニリン

5) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アニリン

6) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン

7) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン

8) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)アニリン

9) 4-アミノ-N,N-ジエチル-3-(β-ヒドロキシエチル)アニリン

10) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メトキシエチル)アニリン

11) 4-アミノ-3-メチル-N-(β-エトキシエチル)-N-エチルアニリン

12) 4-アミノ-3-メチル-N-(3-カルバモイルプロピル)-N-n-プロピルアニリン

13) 4-アミノ-N-(4-カルバモイルブチル)-N-n-プロピル-3-メチルアニリン

15) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシピロリジン

16) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-(ヒドロキシメチル)ピロリジン

17) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ピロリジンカルボキサミド

【0141】上記p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましくは例示化合物5), 6), 7), 8) 及び12)であり、その中でも化合物5)と8)が好まし

い。また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は、固体素材の状態では、通常硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩の形である。顆粒化された処理剤は、使用に際して定められた比率で水と混合されて現像液又は現像補充液（以後現像液と現像補充液を区別することが格別の意味をまたない場合は、両者を併せて現像液という。また、現像剤と現像補充剤についても同様である）の形の使用液にして用いる。処理剤中の芳香族第1級アミン現像主薬含有量は、使用液中の該現像主薬の濃度は現像液1リットル当たり2ミリモル～200ミリモル、好ましくは6ミリモル～100ミリモル、より好ましくは10ミリモル～40ミリモルとなるように加えられる。

【0142】カラー現像剤には、対象とする感光材料の種類によって少量の亜硫酸イオンを含んだり、あるいは実質的に含まない場合もあるが、本発明においては、亜硫酸イオンを少量含むことが好ましい。亜硫酸イオンは顕著な保恒作用を持つ反面、過剰の場合にはカラー現像の過程で写真的性能に好ましくない影響をあたえることもある。また、ヒドロキシルアミンを少量含有してもよい。ヒドロキシルアミン（通常塩酸塩や硫酸塩の形で用いるが、以下塩の形を省略する）を含んでいると、亜硫酸イオンと同様に現像液の保恒剤として作用するが、同時にヒドロキシルアミン自身の銀現像活性のために写真特性に影響することもあるので、この添加量も少量に留める必要がある。

【0143】カラー現像剤には、保恒剤として前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンのほかにも、有機保恒剤を添加してもよい。有機保恒剤とは、感光材料の処理液へ含ませることで、芳香族第一級アミンカラー現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指している。即ち、カラー現像主薬の空気酸化などを防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でも、前記のヒドロキシルアミン誘導体をはじめ、ヒドロキサム酸類、ヒドロジド類、フェノール類、 α -ヒドロキシケトン類、 α -アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。これらは、特開昭63-4235号、同63-30845号、同63-21647号、同63-44655号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-146041号、同63-44657号、同63-44656号、米国特許第3,615,503号、同2,494,903号、特開昭52-143020号、特公昭48-30496号などの各公報又は明細書に開示されている。

【0144】その他保恒剤として、特開昭57-44148号及び同57-53749号公報に記載の各種金属類、特開昭59-180588号公報に記載のサリチル酸類、特開昭54-3532号公報に記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号公報に記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,54

4号明細書等に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて含有しても良い。特に、例えばトリエタノールアミンやトリイソプロパノールアミンのようなアルカノールアミン類、ジスルホエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミンのような置換又は無置換のジアルキルヒドロキシルアミン、あるいは芳香族ポリヒドロキシ化合物を添加してもよい。前記の有機保恒剤のなかでもヒドロキシルアミン誘導体の詳細については、特開平1-97953号、同1-186939号、同1-186940号、同1-187557号公報などに記載されている。とりわけ、ヒドロキシルアミン誘導体とアミン類をともに添加することも、カラー現像液の安定性の向上、連続処理時の安定性向上の点で効果的なこともある。前記のアミン類としては、特開昭63-239447号公報に記載されたような環状アミン類や特開昭63-128340号公報に記載されたようなアミン類やその他特開平1-186939号や同1-187557号公報に記載されたようなアミン類が挙げられる。処理剤中の補恒剤の含有量は、補恒剤の種類によって異なるが、一般に使用液中の濃度が現像液1リットル当たり1ミリモル～200ミリモル、好ましくは10ミリモル～100ミリモルとなるように加えられる。

【0145】カラー現像剤には、例えばカラーベーバー用の現像剤は必要に応じて塩素イオンを添加してもよい。カラー現像液（とくにカラープリント材料用現像剤）は、通常塩素イオンを 3.5×10^{-2} ～ 1.5×10^{-1} モル／リットル含有することが多いが、塩素イオンは、通常現像の副生成物として現像液に放出されるので補充用現像剤には添加不要のことも多い。撮影用の感光材料用の現像剤では塩素イオンを含まなくてもよい。

【0146】臭素イオンに関しては、カラー現像液中の臭素イオンは、撮影用材料の処理では $1 \sim 5 \times 10^{-3}$ モル／リットル程度、また、プリント材料の処理では、 1.0×10^{-3} モル／リットル以下であることが好ましい。しかし、カラー現像剤には、上記の塩素イオンと同様必要がないことが多いが、添加する場合には臭素イオン濃度が上記範囲になるように必要に応じて処理剤中に臭素イオンを加えることもある。対象とする感光材料が、カラーネガフィルムやカラーリバーサルフィルムなどのヨウ素化銀乳剤から得られるものである場合には、ヨウ素イオンに関しても同じ状況であるが、通常は感光材料からヨウ素イオンが放出されて現像液1リットル当たり0.5～10mg程度のヨウ素イオン濃度となるので、補充用処理剤の中には含まない場合が普通である。

【0147】ハライドを現像剤や現像補充剤中の添加成分として用いる場合は、塩素イオン供給物質として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化リチウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化マンガン及び塩化カルシウムが挙げられるが、そのうち好ましいものは塩化ナトリウム及び塩化カリウムが用いられる。臭素イオンの供給物質として、臭化ナトリウム、臭

化カリウム、臭化アンモニウム、臭化リチウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化マンガン、臭化ニッケル、臭化セリウム及び臭化タリウムが挙げられるが、そのうち好ましいものは臭化カリウム及び臭化ナトリウムが用いられる。ヨウ素イオンの供給物質として、沃化ナトリウム及び沃化カリウムが用いられる。

【0148】本発明においては、現像液のpHが9.0～13.5、補充液のpHが9.0～13.5になるように添加されがるが、したがって現像剤及び補充剤には、そのpH値を維持できるようにアルカリ剤、緩衝剤及び必要によっては酸剤を含ませることができ。顆粒型処理剤の内部核には、アルカリとしては各種水酸化物を添加することができる。例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、燐酸水素3カリウムや燐酸水素3ナトリウム及びそれらの水和物等をあげることができる。また、顆粒剤とは別構成の液剤パートを設けてトリエタノールアミン、ジエタノールアミンを加えることもある。また、必要に応じて添加される酸剤としては無機・有機の水溶性の固体状の酸を用いることができる。例えば、琥珀酸、酒石酸、プロピオン酸、アスコルビン酸が挙げられる。

【0149】処理液を調整したときに、上記pHを保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニララニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、pH 9.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響(カブリなど)がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤を用いることが特に好ましい。

【0150】これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム(ホウ砂)、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム(サリチル酸ナトリウム)、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム(5-スルホサリチル酸ナトリウム)、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム(5-スルホサリチル酸カリウム)などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。緩衝剤は、反応・消費される成分ではないので、その濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液とともに1リットルあたり0.01～2モル、好ましくは0.1～

0.5モルになるように組成物中の添加量が決められる。

【0151】カラー現像剤には、その他のカラー現像液成分、例えばカルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤であり、あるいはカラー現像液の安定性向上剤でもある各種キレート剤を添加することもできる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N,N,N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンスルホン酸、トランスシロヘキサンジアミン四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、エチレンジアミンジ琥珀酸(SS体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、β-アラニンジ酢酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、N,N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N'-ジ酢酸、1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,6-ジスルホン酸等が挙げられる。これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。これらのキレート剤の量は、調製したカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに充分な量であれば良い。例えば1リットル当たり0.1g～10g程度になるように添加する。

【0152】本発明に係るカラー現像剤には、必要により任意の現像促進剤を添加することもできる。現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3,813,247号等の各公報又は明細書に表わされるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号及び同50-15554号公報に表わされるp-フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号及び同52-43429号公報等に表わされる4級アンモニウム塩類、米国特許第2,494,903号、同3,128,182号、同4,230,796号、同3,253,919号、特公昭41-11431号、米国特許第2,482,546号、同2,596,926号及び同3,582,346号等の各公報又は明細書に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3,532,501号等の各公報又は明細書に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はイミダゾール類を必要に応じて添加することができる。これらの濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1リットルあたり0.001～0.2モル、好ましくは0.01～0.05モルになるように組成物中の添加量が決められる。

【0153】本発明にかかるカラー現像剤には、必要に応じて、前記ハログエンイオンのほかに、任意のカブリ防止剤を添加できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾー

ル、5-ニトロイソイングゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザンドリシン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。又、カラー現像剤には必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。それらの濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1リットルあたり0.0001~0.2モル、好ましくは0.001~0.05モルになるように組成物中の添加量が決められる。

【0154】本発明において、必要に応じて、蛍光増白剤を使用することができる。蛍光増白剤としては、ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンスルホン酸化合物が好ましい。ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンスルホン酸化合物としては、公知もしくは市販のニアミノスチルベン系増白剤を用いることができる。公知のビス(トリアジニルアミノ)スチルベンスルホン酸化合物としては、例えば、特開平6-329936号、同7-140625号、同10-140849号などの公報に記載の化合物が好ましい。市販の化合物としては、例えば、「染色ノート」第9版(色染社)、165~168頁に記載されており、その中に記載されている化合物の中でも、Blankophor BSU liq. 及びHakkol BRKが好ましい。

【0155】以上に本発明に係るカラー現像処理剤について説明した。つぎに黑白現像剤の構成について説明する。黑白現像剤には、従来知られている現像主薬を用いることができる。現像主薬としては、ジヒドロキシベンゼン類(たとえばハイドロキノン、ハイドロキノンモノスルホネート、カテコール)、3-ピラゾリドン類(たとえば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン)、アミノフェノール類(たとえばN-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-3-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-2-スルホアミノアミノフェノール)、アスコルビン酸やエリソルビン酸及びその異性体や誘導体、後述するカラー現像主薬にも用いるp-フェニレンジアミン類などを、単独もしくは組合せて用いることができる。これらの現像主薬は塩の形で用いる場合は、対塩としては硫酸塩、塩酸塩、磷酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの形が用いられる。これらの現像主薬の添加量は、調製した現像液1リットル当り 1×10^{-5} ~2 mol/が好ましい。

【0156】黑白現像剤には、必要により保恒剤を用いることができる。保恒剤としては亜硫酸塩や重亜硫酸塩が一般的に用いられる。これらの添加量は、調製した現

像液中の濃度が0.01~1 mol/、好ましくは0.1~0.5 mol/、また、アスコルビン酸も有効な保恒剤であり、好ましい添加量は、調製液中の濃度が0.01 mol/ ~0.5 mol/となる量である。その他、ヒドロキシルアミン類、糖類、o-ヒドロキシケトン類、ヒドラジン類等も用いることができる。その場合の添加量は調製液中の濃度が0.002~1.0 mol/リットルとなる量である。

【0157】黑白現像液のpHは8~13が好ましく、最も好ましくはpH 9~12である。pHを維持するために各種アルカリ剤、緩衝剤及び必要であれば酸剤が現像処理剤に添加される。好ましいアルカリ剤、緩衝剤及び酸剤は、カラー現像剤の項で前記した化合物であり、そのほかの緩衝剤としてヒドロキシ安息香酸塩、グリシン塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、バリン塩、リシン塩等をあげることができる。これらの緩衝剤は、対塩としてNa、Kなどのアルカリ金属やアンモニウム塩の形で用いられる。これらの緩衝剤は単独で使用しても良く、複数を併用してもよい。

【0158】黑白現像剤にも、現像促進剤としてハロゲン化銀溶剤を含有させてもよい。その場合は、例えば、チオシアン塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、2-メチルイミダゾール、各種4級アミン類、ポリエチレンオキサイド類、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、1級アミン類、N,N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、特開昭57-63580号記載のチオエーテル系化合物等のほかカラー現像剤の項で前記した促進剤が用いられる。これらの化合物は、調製した現像液(現像補充液)中の濃度が0.005~0.5モル/程であるのが好ましい。

【0159】本発明の固体黑白現像剤にも現像カブリを防止する目的でカラー現像剤の項で前記した種々のカブリ防止剤を添加してもよい。

【0160】更に、黑白現像液には、歯潤抑制剤(例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の無機塩)や、硬水軟化剤を含有させることができる。又、必要に応じてカラー現像剤の項で前記した各種硬水軟化剤、界面活性剤を前記と同じ濃度レベルで添加しても良い。

【0161】以上で現像処理剤の説明をおわり、つぎに脱銀過程の処理剤について説明する。はじめにカラー現像処理における漂白液用及び漂白定着液用の漂白剤について説明する。漂白液又は漂白定着液において用いられる漂白剤としては、公知の漂白剤も用いることができるが、特に鉄(III)の有機錯塩(例えばアミノポリカルボン酸類の錯塩)もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸、過硫酸塩、過酸化水素などが好ましい。

【0162】これらのうち、鉄(III)の有機錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から特に好ましい。鉄(III)

の有機錯塩を形成するために有用なアミノポリカルボン酸、またはそれらの塩を挙げると、生分解性のあるエチレンジアミンジ琥珀酸（SS体）、N-（2-カルボキシラートエチル）-L-アスパラギン酸、ベーターアラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸をはじめ、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などを挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、チリウム又はアンモニウム塩のいずれでもよい。これらの化合物の中で、エチレンジアミンジ琥珀酸（SS体）、N-（2-カルボキシラートエチル）-L-アスパラギン酸、β-アラニンジ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸はその鉄(III)錯塩が写真性の良好なことから好ましい。これらの第2鉄イオン錯塩は錯塩の形で使用してもよいし、第2鉄塩、例えば硫酸第2鉄、塩化第2鉄、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウム、塩酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸などのキレート剤とを用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤を第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いてもよい。鉄錯体のなかでもアミノポリカルボン酸鉄錯体が好ましい。

【0163】漂白剤の添加量は、調製した処理液の濃度が0.01～1.0モル／リットル、好ましくは0.03～0.80モル／リットル、更に好ましくは0.05～0.70モル／リットル、更に好ましくは0.07～0.50モル／リットルとなるように定められる。

【0164】漂白剤、漂白定着剤あるいは定着液には、種々の公知の有機酸（例えばグリコール酸、琥珀酸、マレイン酸、マロン酸、クエン酸、スルホ琥珀酸など）、有機塩基（例えばイミダゾール、ジメチルイミダゾールなど）あるいは、2-ビコリン酸を始めとする特開平9-211819号公報に記載の一般式（A-a）で表される化合物やコーボ酸を始めとする同公報に記載の一般式（B-b）で表される化合物を含有することが好ましい。これら化合物の添加量は、調製した処理液の濃度が1リットル当たり0.005～3.0モルが好ましく、さらに好ましくは0.05～1.5モルとなるように定められる。

【0165】つぎにカラー及び黑白処理用の定着剤（カラー用漂白定着剤の定着剤も含む）についてまとめて説明する。これら漂白定着剤又は定着剤に使用される化合物は、公知の定着薬品、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩、チオシアノ酸ナトリウム、チオシアノ酸アンモニウムなどのチオシアノ酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3, 6-ジチア-1, 8-オクタジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤である。

り、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。また、特開昭55-155354号公報に記載された定着剤と多量の汎化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。顆粒型処理剤から調製した定着液及び漂白定着液中の定着薬品の濃度は、調合液1リットルあたり0.3～3モルが好ましく、更に好ましくは0.5～2.0モルの範囲である。

【0166】漂白定着剤及び定着剤の溶解時pH領域は、3～8が好ましく、更には4～8が特に好ましい。pHがこれより低いと脱銀性は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆にpHがこれより高いと脱銀が遅れ、かつステインが発生し易くなる。本発明の顆粒剤から作られる漂白液のpH領域は8以下であり、2～7が好ましく、2～6が特に好ましい。pHがこれより低いと液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進され、逆にpHがこれより高いと脱銀が遅れ、ステインが発生し易くなる。pHを調整するためには、必要に応じて前記した固体状の酸、及び前記した固体アルカリである水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び酸性又はアルカリ性緩衝剤等を添加することができる。

【0167】また、漂白定着剤には、その他各種の蛍光増白剤や消泡剤或いは界面活性剤、ポリビニルピロリドン等を含有させることができる。なお、蛍光増白剤は、前記したカラー現像剤に調製した現像液中の濃度が0.02～1.0モル／リットルになるように含ませることもできる。漂白定着剤や定着剤は、保恒剤として亜硫酸塩（例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、など）、重亜硫酸塩（例えば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、など）、メタ重亜硫酸塩（例えば、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、など）等の亜硫酸イオン放出化合物や、p-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸などのアリールスルフィン酸などを含有するのが好ましい。これらの化合物は亜硫酸イオンやスルフィン酸イオンに換算して約0.02～1.0モル／リットル含有させることが好ましい。

【0168】保恒剤としては、上記のほか、アスコルビン酸やカルボニル重亜硫酸付加物、あるいはカルボニル化合物等を添加しても良い。

【0169】定着又は漂白定着を終了したのち水洗代替安定浴や画像安定化用安定浴が用いられることが多いが、これらの浴は、低濃度であって処理剤の効用は大きくはないが、必要があれば処理剤を製造することができる。安定浴処理剤には、特開昭62-288838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を極めて

有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号公報に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号公報に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号公報に記載のベンゾトリアゾール、銅イオン、その他堀口博著「防菌防黴の化学」(1986年)三共出版、衛生技術会編、「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」(1982年)工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」(1986年)に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0170】また、残存するマゼンタカプラーを不活性化して色素の褪色やステインの生成を防止するホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ピルビンアルデヒドなどのアルセヒド類、米国特許第4786583号に記載のメチロール化合物やヘキサメチレンテトラミン、特開平2-153348号に記載のヘキサヒドロトリアジン類、米国特許第4921779号に記載のホルムアルdehyド重亜硫酸付加物、押収特許公開公報第504609号、同519190号などに記載のアゾリルメチルアミン類などを添加してもよい。更に、水切り剤として界面活性剤や、硬水軟化剤としてEDTAに代表されるキレート剤を用いることもできる。

【0171】以上で、本発明の固体処理剤の構成成分について説明を終わり、次に、本発明の処理剤を用いる処理工程について述べる。本発明の固体処理剤が適用される現像処理は、カラー写真感光材料の場合は、カラー現像工程、脱銀工程、水洗又は安定浴工程及び乾燥工程からなり、各工程間にはリンス工程、中間水洗工程、中和工程などの補助的な工程を挿入することもできる。脱銀工程は漂白定着液による一工程処理又は漂白工程と定着工程から成る二工程処理によって行われる。また、水洗工程に代わる水洗代替安定浴のほかに画像安定化を目的とする画像安定浴を水洗又は安定浴工程と乾燥工程の間に設けることもできる。黑白写真感光材料の場合は、現像工程、定着工程、水洗工程及び乾燥工程からなり、各工程間にはリンスを含む中間水洗工程、中和工程などの補助的な工程を挿入することもできる。本発明にかかる処理方法は、迅速現像型、低補充型及び国際的に互換性のある標準型の処理方法のいずれでもよい。

【0172】カラー及び黑白現像工程は、感光材料を現像液に浸漬する浸浴処理工程であり、現像液は構成成分を溶解状態で含んだアルカリ性の連続相の液体である。現像槽には現像液が、補充槽には現像補充液がそれぞれ調製されて用いられる。

【0173】現像処理される感光材料がカラーネガやカラーリバーサルフィルムなどのカラー撮影材料の場合、その処理温度は一般的には、30~40°Cであるが、迅速処理では、38~65°Cであり、好ましくは40~55°Cである。その現像処理時間は、一般的な処理では1~8分であるが、迅速処理では、1.5~1.95秒であり、好ましくは2.0~1.50秒で行う。補充量は、

感光材料1m²当たり標準現像では600ミリリットルであるが、低補充の処理では、3.0~3.90ミリリットルであり、好ましくは5.0~3.00ミリリットル、さらには8.0~2.00ミリリットルで行うこともある。現像処理される感光材料がカラー印画紙などのカラープリント用材料の場合、その処理温度は一般的には、30~40°Cであるが、迅速処理では、38~65°Cである。その現像処理時間は、一般的な処理では3.0秒~3分であるが、迅速処理では、5~4.5秒であり、好ましくは5~2.0秒で行う。補充量は、感光材料1m²当たり標準現像では1.61ミリリットルであるが、低補充の処理では、1.0~1.50ミリリットルであり、好ましくは2.0~1.00ミリリットル、さらには2.5~8.0ミリリットルで行うこともある。黑白撮影材料及びプリント材料の現像工程の温度や処理時間は、上記のカラー現像と同じ範囲で行われる。

【0174】カラー現像処理では現像工程に統いて脱銀処理工程に入り、漂白液及び漂白定着液による処理がなされる。漂白時間は、通常1.0秒~6分30秒、好ましくは1.0秒~4分30秒、とくに好ましくは、1.5秒から2分である。本発明による漂白定着処理は処理時間5~24.0秒、好ましくは1.0~6.0秒である。処理温度は25°C~60°C、好ましくは30°C~50°Cである。また、補充量は感光材料1m²当たり1.0ml~2.50ml、好ましくは1.0ml~1.00ml、特に好ましくは1.5ml~6.0mlである。黑白現像処理では現像工程に統いて定着液による処理がなされる。定着処理は処理時間5~24.0秒、好ましくは1.0~6.0秒である。処理温度は25°C~60°C、好ましくは30°C~50°Cである。また、補充量は感光材料1m²当たり2.0ml~25.0ml、好ましくは3.0ml~1.00ml、特に好ましくは1.5ml~6.0mlである。

【0175】カラー写真感光材料では脱銀処理後に水洗又は安定浴処理を、また黑白写真感光材料では定着処理後、水洗処理をするのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカプラー等使用素材による)や用途、水洗水温、水洗タンクの数(段数)、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレヴィジョン・エンジニアズ (Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers) 第64巻、p.248~253 (1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。通常多段向流方式における段数は3~15が好ましく、特に3~10が好ましい。

【0176】多段向流方式によれば、水洗水量を大巾に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じるので、その解決策として、前記したよ

うに防菌防黴剤を含有する安定浴が好ましい。

【0177】水洗工程又は安定化工程の好ましいpHは4~10であり、更に好ましくは5~8である。温度は感光材料の用途・特性等で種々設定し得るが、一般には20°C~50°C、好ましくは25°C~45°Cである。水洗及び／又は安定化工程に統いて乾燥が行われる。画像膜への水分の持込み量を減じる観点から水洗浴から出た後すぐにスクイズローラや布などで水を吸収することで乾燥を早めることも可能である。乾燥機側からの改善手段としては、当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早めることが可能である。更に、特開平3-157650号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることができる。以上で本発明の顆粒型処理剤を用いる現像処理方法について説明したので、次にその現像処理を行う現像処理装置について説明する。

【0178】本発明にかかる現像処理方法は、自動現像機を用いて行われる。以下に本発明に好ましく用いられる自動現像機について記述する。本発明において、自動現像機の搬送の線速度が500mm／分以下であることが好ましい。より好ましくは200mm／分~4500mm／分、特に好ましくは500~3000mm／分である。本発明に関する処理液は、処理槽及び補充液槽で、液が空気と接触する面積（開口面積）はできるだけ小さい方が好ましい。例えば、開口面積(cm²)を槽中の液体槽(cm³)で割った値を開口率とすると、開口率は0.01(cm⁻¹)以下が好ましく、0.005以下がより好ましく、特に0.001以下が最も好ましい。

【0179】また、空気との接触する面積を小さくする為に、処理槽および補充槽では液面に浮かぶ固体または液体の空気非接触手段を設けることが好ましい。具体的には、プラスチック製などの浮きを液面に浮かべる方法や、処理液と混ざらず、また化学反応を起こさない液体で覆うことが好ましい。液体の例としては、流動パラフィン、液状飽和炭化水素などが好ましい。

【0180】本発明においては、迅速に処理を行うために、各処理液間で感光材料が移動する際の空中時間、即ちクロスオーバー時間は短い程良く、好ましくは10秒以下、より好ましくは7秒以下、更に好ましくは5秒以下である。上記の様な短時間のクロスオーバーを達成するため、本発明はシネ型の自動現像機を用いるのが好ましく、特にリーダー搬送方式が好ましい。このような方式は、富士写真フィルム(株)製自動現像機FP-560Bに用いられている。リーダーや感光材料の搬送手段としては、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載のベルト搬送方式が好ましい。また、クロスオーバー時間を短縮し、かつ処理液の混入を防止するために、混入防止板を

取り付けたクロスオーバーラックの構造が好ましい。

【0181】本発明にかかる各処理液には、処理液の蒸発分に相当する水を供給する、いわゆる蒸発補正を行うことが好ましい。特に、カラー現像液や漂白液あるいは漂白定着液において好ましい。このような水の補充を行う具体的方法としては、特に制限はないが、中でも特開平1-254959号や同1-254960号公報記載の漂白槽とは別のモニター水槽を設置し、モニター水槽内の水の蒸発量を求め、この水の蒸発量から漂白槽における水の蒸発量を算出し、この蒸発量に比例して漂白槽に水を補充する方法や液レベルセンサー オーバーフロー センサーを用いた蒸発補正方法が好ましい。最も好ましい蒸発補正方法は、蒸発分に相当する水を予想して加えるもので、日本発明協会公開技報94-49925号1頁右欄26行目~同3頁左欄28行目に記載されているように自動現像機の運転時間、停止時間及び温調時間の情報に基づいて予め求められた係数により計算された加水量を添加するものである。

【0182】また、蒸発量を減少させる工夫も必要であり、開口面積を少なくしたり、排気ファンの風量を調節することが要求される。例えば、カラー現像液の好ましい開口率は前記した通りであるが、他の処理液においても同様に開口面積を低下させることが好ましい。蒸発量を減少させる手段として、特開平6-110171号記載の「処理槽の上部空間の温度を80%RH以上に保持する」ことが特に好ましく、上記公報の図1、2記載の蒸発防止ラック及びローラー自動洗浄機構を有することが特に好ましい。温調時の結露防止のために排気ファンが通常取付けられている。

【0183】感光材料の乾燥条件も処理液の蒸発に影響する。乾燥方式としては、セラミック温風ヒーターを用いるのが好ましく、供給風量としては毎分4m³~20m³が好ましく、特に6m³~10m³が好ましい。セラミック温風ヒーターの加熱防止用サーモスタットは、伝熱によって動作させる方式が好ましく、取付け位置は、放熱フィンや伝熱部を通じて風下または風上に取り付けるのが好ましい。乾燥温度は、処理される感光材料の含水量によって調整することが好ましく、APSフォーマット及び35mm幅のフィルムでは45~55°C、ブローニーフィルムでは55~65°Cが最適である。処理液の補充に際しては補充ポンプが用いられるが、ベローズ式の補充ポンプが好ましい。また、補充精度を向上させる方法としては、ポンプ停止時の逆流を防止するため、補充ノズルへの送液チューブの径を細くしておくことが有効である。乾燥時間は5秒~2分が好ましく、特に5秒~60秒がより好ましい。

【0184】つぎに、本発明の固体処理剤が適用される感光材料について説明する。本発明の固体処理剤を用いる感光材料は、発明の目的と背景に関連して前記したように写真市場で汎用されている撮影用カラー写真感光材

料、カラー印画紙、撮影用黑白感光材料及び黑白印画紙であり、この感光材料は支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられている。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。

【0185】撮影用の多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてよい。これらには、後述のカブラー、D I R 化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、62-206543号公報に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0186】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)／高感度青感光性層(BH)／高感度緑感光性層(GH)／低感度緑感光性層(GL)／高感度赤感光性層(RH)／低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。また特公昭55-34932公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

【0187】また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0188】色再現性を改良するために、US 4,663,27

1、同 4,705,744、同 4,707,436、特開昭62-160448、同63-89850の明細書に記載の、BL,GL,RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0189】撮影用材料に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0190】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、それぞれの感光層に適した粒子が作られるので、広い範囲のものが用いられ、投影面積直径が0.1～0.2μmの微粒子でも1.0～10μmに至る大サイズ粒子でも用いられ、多分散乳剤でも单分散乳剤でもよい。

【0191】カラー感光材料には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るために像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径(投影面積の円相当直径の平均値)が0.01～0.5μmが好ましく、0.02～0.2μmがより好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に感増される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0192】本発明の処理剤が適用されるカラー感光材料の塗布量は、6.0g/m²以下が好ましく、4.5g/m²以下がより好ましい。本発明の処理剤を用いるカラー感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下がより好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また膜潤滑速度T_{1/2}は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。T_{1/2}は、発色現像液で30°C、3分15秒処理した時に到達する最大潤滑膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚がその1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、25°C相対湿

度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、T1/2は、エー・グリーン(A.Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr.Sci.Eng.),19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。T1/2は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式:(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚により計算できる。

【0193】一方、プリント作製用に好ましく用いられる写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体、あるいは八面体のような規則的な結晶形の形状のもの、球状、板状などのような変則的な晶壁をもつ形状のもの、あるいはこれらの複合型の形状のもの等いろいろなことがある。平板粒子の厚み方向に垂直な1組の平行な面を主面という。本発明では{111}面を主面とした平板粒子や{100}面を主面とした平板粒子を含む写真乳剤を用いることが好ましい。{111}平板粒子形成に関しては、種々の晶相制御剤を用いる方法が開示されているが、たとえば、特開平2-32号に記載された化合物(化合物例1~42)が好ましい。

【0194】高塩化銀粒子とは塩化銀含有量が80モル%以上の粒子をいうが、95モル%以上が塩化銀であることが好ましい。本発明の粒子はコア部とコア部を取り巻くシェル部よりなる、いわゆるコア/シェル構造をしていることが好ましい。コア部は90モル%以上が塩化銀であることが好ましい。コア部はさらに、ハロゲン組成の異なる二つ以上の部分からなっていてもよい。シェル部は全粒子体積の50%以下であることが好ましく、20%以下であることが特に好ましい。シェル部はヨウ塩化銀もしくは沃臭塩化銀であることが好ましい。シェル部は0.5モル%から13モル%のヨードを含有することが好ましく、1モル%から13モル%で含有することが特に好ましい。ヨウ化銀の全粒子中の含有量は5モル%以下が好ましく、1モル%以下が特に好ましい。臭化銀含有率もコア部よりもシェル部が高いことが好ましい。臭化銀含有率は20モル%以下が好ましく、5モル%以下が特に好ましい。

【0195】印画紙用感光材料に用いられるハロゲン化銀粒子は平均粒子サイズ(体積換算球相当直径)に特に制限はないが、好ましくは0.1μm~0.8μm、特に好ましくは0.1μm~0.6μmである。平板粒子の円相当直径は好ましくは0.2~1.0μmである。ここでハロゲン化銀粒子の直径とは、電子顕微鏡写真における粒子投影面積に等しい面積の円の直径を云う。また、厚みは0.2μm以下、好ましくは0.15μm以下、特に好ましくは0.12μm以下である。ハロゲン化銀粒子の粒子サイズの分布は、多分散でも单分散でも

よいが、单分散であることがより好ましい。特に全投影面積の50%以上を占める平板粒子の円相当直径の変動係数が20%以下が好ましい。理想的には0%である。

【0196】以下は、撮影用及びプリント作製のカラー感光材料の双方について記述する。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(以下、RDと略す)No.17643(1978年12月), 22~23頁, “I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)”, および同No.18716(1979年11月), 648頁、同No.307105(1989年11月), 863~865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P.Glafkides, Chimie et Physique Photographiques, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマン著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V.L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,413,748に記載された单分散乳剤も好ましい。

【0197】また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gutoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻 248~257頁(1970年); US 4,434,226、同 4,414,310、同 4,433,048、同 4,439,520およびGB 2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0198】上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0199】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はRD No.17643、同No.18716および同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明の処理剤を用いるカラー写真感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイ

ズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。US 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に(非像様に)現像が

添加剤の種類	RD 17643	RD 18716	RD 307105
1. 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648 頁右欄	
3. 分光増感剤、強色増感剤	23~24頁	648 頁右欄	866~868頁
4. 増白剤	24頁	647 頁右欄	868頁
5. 光吸収剤、フィルター	25~26頁	649 頁右欄	873頁
染料、紫外線吸収剤		~650 頁左欄	
6. バインダー	26頁	651 頁左	873~874頁
7. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650 頁右欄	876頁
8. 塗布助剤、表面活性剤	26~27頁	650 頁右欄	875~876頁
9. スタチツク防止剤	27頁	650 頁右欄	876~877頁
10. マット剤			878~879頁。

【0201】カラー感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー: EP 502,424A の式(I), (II)で表わされるカプラー; EP 513,496A の式(I), (2)で表わされるカプラー(特に18頁のY-28); EP 568,037Aの請求項1の式(I)で表わされるカプラー; US 5,066,576のカラム1の45~55行の一般式(I)で表わされるカプラー; 特開平4-274425の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー; EP 498,381A1の40頁の請求項1に記載のカプラー(特に18頁のD-35); EP 447,969A1の4頁の式(Y)で表わされるカプラー(特にY-1(17頁), Y-54(41頁)); US 4,476,219のカラム7の36~58行の式(II)~(IV)で表わされるカプラー(特にII-17,19(カラム17), II-24(カラム19))。

【0202】マゼンタカプラー: 特開平3-39737(L-57(1頁右下), L-68(12頁右下), L-77(13頁右下); EP 456,257のA-4-63(134頁), A-4-73,-75(139頁); EP 486,965のM-4,-6(26頁), M-7(27頁); EP 571,959AのM-45(19頁); 特開平5-204106の(M-1)(6頁); 特開平4-362631の段落0237のM-22。

シアンカプラー: 特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,1

可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらせたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なっていてもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。カラー感光材料に使用できる写真用添加剤もRDに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0200】

R D 17643	R D 18716	R D 307105
1. 化学増感剤	23頁	648 頁右欄
2. 感度上昇剤		648 頁右欄
3. 分光増感剤、強色増感剤	23~24頁	648 頁右欄
4. 増白剤	24頁	647 頁右欄
5. 光吸収剤、フィルター	25~26頁	649 頁右欄
染料、紫外線吸収剤		~650 頁左欄
6. バインダー	26頁	651 頁左
7. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650 頁右欄
8. 塗布助剤、表面活性剤	26~27頁	650 頁右欄
9. スタチツク防止剤	27頁	650 頁右欄
10. マット剤		

4,15(14~16頁); 特開平4-43345のC-7,10(35頁), 3,4,35(37頁), (I-1), (I-17)(42~43頁); 特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

【0203】ポリマーカプラー: 特開平2-44345のP-1, P-5(11頁)。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE 3,234,533に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1の5頁に記載の式(C I), (CII), (CIII), (CIV)で表わされるイエローカラードシアンカプラー(特に84頁のYC-86)、該EPに記載のイエローカラードマゼンタカプラーExM-7(202頁)、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、US 4,833,069に記載のマゼンタカラードシアンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)、W092/11575の請求項1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー(特に36~45頁の例示化合物)が好ましい。

【0204】写真性有用基を放出する化合物としては、例えば、EP 378,236A1の11頁に記載の式(I), (II), (III), (IV)で表わされる現像抑制剤放出化合物、EP 310,125A2の5頁の式(I), (I')で表わされる漂白促進剤放出化

合物、US 4,555,478の請求項1に記載のLIG-Xで表わされるリガンド放出化合物、US 4,749,641のカラム3～8の化合物1～6記載のロイコ色素放出化合物、US 4,774,181の請求項1記載の蛍光色素放出化合物、US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3)で表わされる現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物、US 4,857,447の請求項1の式(I)で表わされる離脱して初めて色素となる基を放出する化合物などを含有させることができる。

【0205】カプラー以外の添加剤としては、公知の油溶性有機化合物の分散媒、油溶性有機化合物の含浸用ラテックス、現像主薬酸化体スカベンジャー、ステイン防止剤、褪色防止剤、硬膜剤、現像抑制剤プレカーサー、安定剤、かぶり防止剤、化学増感剤、染料、色素の微結晶分散体、UV吸収剤などを含有させることができる。

【0206】本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラー印画紙、カラーポジフィルムのような種々のカラー感光材料の処理に適用することができる。また、特公平2-32615、実公平3-39784に記載されているレンズ付きフィルムユニットへの適用も同様に好適である。

【0207】本発明の処理剤が適用されるカラー感光材料に適当な支持体は、例えば、前述のR.D.No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されている。

【0208】本発明の処理剤が適用されるカラー感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu m$ ～ $20\mu m$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

【0209】本発明の処理剤が適用されるカラー感光材料は、磁気記録層を有していることが多い。磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

【0210】カラープリント用のカラー印画紙などには、反射型支持体が用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0211】更に前記の耐水性樹脂層には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感材の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いる事ができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定さ

れないが、好ましくは $1\sim100\text{mg}/\text{m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して $0.0005\sim3$ 重量%であり、更に好ましくは $0.001\sim0.5$ 重量%である。反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0212】撮影用のカラー感光材料には、セルローストリアセテート及びポリエステル支持体が用いられるが、その詳細については、公開特許、公開特許号94-6023（発明協会；1994.3.15.）に記載されている。ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-,及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%～100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン2,6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明のポリエステルのTgは50°C以上であり、さらに90°C以上が好ましい。このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んで良い。又ライトバイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化成製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0213】本発明の処理剤を用いる感光材料は、支持体と感材構成層を接着させるために、下塗り層を施したのち、あるいは直接に表面処理する方が好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火炎処理、コロナ処理、グロー処理である。

【0214】また本発明の処理剤を用いる感光材料には、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、酸化亜鉛、二酸化珪素、二酸化チタン、アルミニウム、酸化インジウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化マンガン、酸化バナジウムの中から選

ばれた少くとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb, P, B, In, S, Si, Cなど)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては、 $5 \sim 500 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく特に好ましくは $10 \sim 350 \text{mg}/\text{m}^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、より好ましくは $1/100 \sim 100/5$ である。

【0215】カラー感光材料には滑り性があることが好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で 0.25 以下 0.01 以上である。この時の測定は直径 5mm のステンレス球に対し、 $60\text{cm}/\text{分}$ で搬送した時の値を表す($25^\circ\text{C}, 60\%RH$)。この評価において相手材を感光層面に置き換えてほぼ同レベルの値となる。使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0216】カラー感光材料にはマット剤があることが好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては $0.8 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の $0.9 \sim 1.1$ 倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又マット性を高めるために $0.8 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート($0.2 \mu\text{m}$)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比)、 $0.3 \mu\text{m}$)、ポリスチレン粒子($0.25 \mu\text{m}$)、コロイダルシリカ($0.03 \mu\text{m}$)が挙げられる。

【0217】以上、本発明の処理剤を用いるカラー感光材料について説明したが、本発明を用いる撮影用及びプリント用などのポジ用黑白感光材料にも上記の撮影用及びプリント用カラー感光材料についての説明が発色に関連する部分を除いて実質的に当てはまる。

【0218】つぎに、本発明の固体処理剤を用いた現像処理によりプリントを作製するためのプリンターは、汎用のプリンターが用いられるが、通常のネガプリンター

を用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線(CRT)を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0219】感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極線管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法(面順次露光)を探っても良く、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0220】本発明に係る感光材料への露光は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合せた第二高調波発生光源(SHG)等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式に好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合せた第二高調波発生光源(SHG)を使用することができる。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0221】このような走査露光光源を使用する場合、本発明の処理剤が適用される感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合せて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることができる。このような走査露光における露光時間は、画素密度を 400d.p.i とした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-6} 秒以下である。本発明に係る処理を行った感光材料の無許可の複写を防止する目的で、感光材料にマイクロドットのパターンの潜像を与えることもで

きる。この方法については特開平9-226227号公報に記載されている。

【0222】好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。また感光材料を処理するには、特開平2-207250号公報の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号公報の第5頁左上欄17行目～18頁

＜カラー現像剤を構成する成分化合物＞

成分A	水酸化ナトリウム（直径1mmの球形顆粒）	650g
成分B	炭酸カリウム	1300g
成分C	亜硫酸ナトリウム	10g
成分D	p-トルエンスルホン酸ナトリウム	750g
成分E	トリアジニルジアミノスチルベン系蛍光増白剤 (Blankophor REU)	10g
成分F	エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	500g
成分G	ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	900g
成分H	m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	300g
成分I	4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,2-ジスルホン酸二ナトリウム	50g
成分J	一般式(I)～(V)の化合物	表1参照
成分K	N-エチル-N-(β-メタクスルホニアミドエチル)-3-メチル-4-アミノ-アニリン・3/2硫酸・1水塩	800g

【0224】＜固体処理剤の作製＞

固体処理剤1

操作A：成分A～Kを市販のハンマーミルを用いて、平均粒径20μm以下になるまでそれぞれ粉碎した。

操作B：粉碎した成分A～Kをそれぞれ水を結合剤として噴霧しながら、流動層噴霧造粒機にて平均粒径0.5mmの顆粒を作製した。

操作C：成分A～Kの顆粒を均一に混合し、固体処理剤1とした。

なお、上記において成分Jを表1に示すように変更し、固体処理剤1-1～1-6を作製した。

【0225】固体処理剤2

操作A：成分A～Kを市販のハンマーミルを用いて、平均粒径20μm以下になるまでそれぞれ粉碎した。

操作B：粉碎した成分A～Kを市販のブレンダーを用いて均一に混合した。

操作C：成分A～Kの混合物に水を結合剤として噴霧しながら、流動層噴霧造粒機にて平均粒径0.5mmの顆粒を作製した。

なお、成分Jを表1示すように変更し、固体処理剤2-1～2-6を作製した。

【0226】固体処理剤3

操作A：成分B～Kを市販のハンマーミルを用いて、平均粒径20μm以下になるまでそれぞれ粉碎した。

操作B：粉碎した成分CとD、EとF、及びGとHとIを、それぞれ十分に混合した。

右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。

【0223】

【実施例】〔実施例-1〕次ぎに示すカラー現像剤の構成化合物を用い、下記の各方法によって固体処理剤を作製した。

操作C：成分Aの球形顆粒を内部核とし、遠心流動型コーティング造粒機にて、結合剤として水を噴霧しながら内部核表面上に成分Bを被覆した。次に、同様にして成分Bの被覆層の表面上に成分C、Dの混合物を被覆した。次に、同様にして成分C、Dの混合物の被覆層の表面上に成分E、Fの混合物を被覆した。次に、同様にして成分E、Fの混合物の被覆層の表面上に成分G、H、Iの混合物を被覆した。次に、同様にして成分G、H、Iの混合物の被覆層の表面上に成分Jを被覆した。乾燥し、平均粒径3mmのコア／シェル型球形顆粒が得られた。

【0227】操作D：水：メタノール=1：1の溶液にポリエチレングリコール4000を濃度10質量%となる量を添加した溶液を調製した。コーティング装置ハイコーダーを用い、上記ポリエチレングリコール4000溶液を上記球形顆粒の表面にスプレーコーティングした後、乾燥した。ポリエチレングリコール4000のコーティング量は、球形顆粒に対して0.1質量%ととした。上記により作製した顆粒を顆粒Aとした。

【0228】操作E：成分Kを市販のハンマーミルを用いて、平均粒径20μm以下になるまでそれぞれ粉碎し、粉碎した成分Kを攪拌造粒機にて、結合剤として水を噴霧しながら、平均粒径3mmの球形顆粒に造粒し、乾燥した。

操作F：水：メタノール=1：1の溶液にポリエチレングリコール4000を濃度10質量%となる量を添加した溶液を調製した。コーティング装置ハイコーダーを用

い、上記ポリエチレングリコール4000溶液を上記顆粒の表面にスプレーコーティングした後、乾燥した。ポリエチレングリコール4000のコーティング量は、顆粒質量に対して0.1質量%とした。上記により作製した顆粒を顆粒Bとした。

操作G：上記の顆粒Aと顆粒Bとを混合して固体処理剤3とした。なお、上記において成分Jを表1に示すように変更し、固体処理剤3-1～3-6を作製した。

【0229】固体処理剤4

操作A：成分B～Kを市販のハンマーミルを用いて、平均粒径20μm以下になるまでそれぞれ粉砕した。

操作B：粉砕した成分B～Kをそれぞれ水を結合剤として噴霧しながら、流動層噴霧造粒機にて平均粒径0.5mmの顆粒を作製した。

操作C：上記顆粒A～KにN-ラウロイルアラニンナトリウム3gを添加して混合した。

操作D：上記顆粒の混合物を菊水製作所タフプレスコレクト1527HUを改造した打錠機により、1錠あたり

充填量10gにして圧縮打錠を行い、固体処理剤4とした。なお、上記において成分Jを表1に示すように変更し、固体処理剤4-1～4-5を作製した。

【0230】(評価) 下記に示す方法によって各固体処理剤の溶解性及び経時による形態変化(固結性)の評価を行った。

溶解性：ノーリツ鋼機(株)製ミキシングタンクMX-40に15℃の水40リットルを投入して攪拌しながら固体処理剤4kgを添加し、完全に溶解するまでに要する時間を測定し、溶解性の尺度とした。結果を表1に示す。

経時による形態変化：厚さ0.04mmのポリエチレン製袋に固体処理剤1kgを投入し、密閉して温度50℃、相対湿度90%の室内に60日放置し、顆粒の形態変化(固結状態)を目視観察して評価尺度とした。結果を表1に示す。

【0231】

【表1】

(表1)

実験No.	固体処理剤	成分J	溶解時間(分)	形状変化(固結性)	備考
1	1-1	無し	35	強度の固結／強い衝撃を10回与えても流動性回復せず	比較例
2	1-2	I-4 300g	13	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
3	1-3	II-2 300g	14	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
4	1-4	III-2 300g	10	全く固結なし	本発明
5	1-5	IV-3 300g	13	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
6	1-6	V-10 300g	13	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
7	2-1	無し	33	強度の固結／強い衝撃を10回与えても流動性回復せず	比較例
8	2-2	I-4 300g	12	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
9	2-3	II-2 300g	12	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
10	2-4	III-2 300g	10	全く固結なし	本発明
11	2-5	IV-3 300g	12	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
12	2-6	V-10 300g	11	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
13	3-1	無し	30	強度の固結／強い衝撃を10回与えても流動性が回復しない	比較例
14	3-2	I-4 300g	9	全く固結なし	本発明
15	3-3	II-2 300g	8	全く固結なし	本発明
16	3-4	III-2 300g	5	全く固結なし	本発明
17	3-5	IV-3 300g	9	全く固結なし	本発明
18	3-6	V-10 300g	9	全く固結なし	本発明
19	4-1	無し	50	中度の固結／強い衝撃を10回与えると流動性が回復する	比較例
20	4-2	I-4 300g	20	全く固結なし	本発明
21	4-3	II-2 300g	20	全く固結なし	本発明
22	4-4	III-2 300g	15	全く固結なし	本発明
23	4-5	IV-3 300g	19	全く固結なし	本発明
24	4-6	V-10 300g	20	全く固結なし	本発明

【0232】表1の結果から、固体処理剤に本発明に関わる一般式(I)～(V)の化合物を含有させると、溶解性に優れ、同時に経時したときの固結も防止され、良好

な結果が得られた。本発明の中でも、コア／シェル構造の顆粒は、溶解性の点でより好ましく、また錠剤及びコア／シェル構造の顆粒は、経時による固結の防止の点で

より好ましい。

【0233】〔実施例-2〕下記に示す漂白剤の構成化
〈漂白剤を構成する成分化合物〉

成分A イミダゾール	600 g
成分B 臭化アンモニウム	1500 g
成分C 1, 3-プロピレンジアミン四酢酸鉄(III) アンモニウム・1水塩	4400 g
成分D 一般式(I)～(V)の化合物	表2参照
成分E コハク酸ナトリウム・1水塩	1000 g
成分F コハク酸	1000 g
成分G マレイン酸	1500 g

【0234】〈固体処理剤の作製〉

固体処理剤1

操作A：成分A～Gを市販のハンマーミルを用いて、平均粒径20μm以下になるまでそれぞれ粉碎した。

操作B：粉碎した成分A～Gをそれぞれ水を結合剤として噴霧しながら、流動層噴霧造粒機にて平均粒径0.5mmの顆粒を作製した。

操作C：成分A～Gの顆粒を均一に混合し、固体処理剤1とした。なお、上記において成分Dを表2に示すように変更し、固体処理剤1-1～1-6を作製した。

【0235】固体処理剤2

操作A：成分A～Gを市販のハンマーミルを用いて、平均粒径20μm以下になるまでそれぞれ粉碎した。

操作B：粉碎した成分A～Gを市販のブレンダーを用いて均一に混合した。

操作C：成分A～Gの混合物を顆粒を均一に混合し、水を結合剤として噴霧しながら、流動層噴霧造粒機にて平均粒径0.5mmの顆粒を作製し、固体処理剤2とした。なお、成分Dを表1示すように変更し、固体処理剤2-1～2-6を作製した。

【0236】固体処理剤3

操作A：成分A～Gを市販のハンマーミルを用いて、平均粒径20μm以下になるまでそれぞれ粉碎した。

操作B：粉碎した成分AとB、CとD、及びEとFとGを、それぞれ十分に混合した。

操作C：粉碎した成分AとBの混合物を圧縮式造粒機（ローラーコンパクター）にて平均粒径1.5mmの顆粒を作製した。

操作D：成分AとBの顆粒を内部核とし、遠心流動型コーティング造粒機にて、結合剤として水を噴霧しながら内部核表面上に成分C、Dの混合物を被覆した。次に、同様にして成分C、Dの混合物の被覆層の表面上に成分E、FとGの混合物を被覆した。乾燥し、平均粒径3mmのコア／シェル型球形顆粒が得られた。

操作E：水：メタノール=1:1の溶液にポリエチレングリコール4000を濃度10質量%となる量を添加し

合物を用い、下記方法にて固体処理剤を作成した。

た溶液を調製した。コーティング装置ハイコーティングを用い、上記ポリエチレングリコール4000溶液を上記球形顆粒の表面にスプレーコーティングした後、乾燥した。ポリエチレングリコール4000のコーティング量は、球形顆粒に対して0.1質量%とした。上記により作製した顆粒を固体処理剤3とした。なお、上記において成分Dを表2に示すように変更し、固体処理剤3-1～3-6を作製した。

【0237】固体処理剤4

操作A：成分A～Gを市販のハンマーミルを用いて、平均粒径20μm以下になるまでそれぞれ粉碎した。

操作B：粉碎した成分A～Gをそれぞれ水を結合剤として噴霧しながら、流動層噴霧造粒機にて平均粒径0.5mmの顆粒を作製した。

操作C：上記顆粒A～GにN-ラウロイルアラニンナトリウム3gを添加して混合した。

操作D：上記顆粒の混合物を菊水製作所タフプレスコレクト1527HUを改造した打錠機により、1錠あたり充填量10gにして圧縮打錠を行い、固体処理剤4とした。なお、上記において成分Dを表2に示すように変更し、固体処理剤4-1～4-6を作製した。

【0238】（評価）下記に示す方法によって各固体処理剤の溶解性及び経時による形態変化（固結性）の評価を行った。

溶解性：ノーリツ鋼機（株）製ミキシングタンクMX-40に15°Cの水30リットルを入れて攪拌しながら固体処理剤20kgを添加し、完全に溶解するまでに要する時間を測定し、溶解性の尺度とした。結果を表2に示す。

経時による形態変化：厚さ0.04mmのポリエチレン袋に固体処理剤1kgを投入し、密閉して温度50°C、相対湿度90%の室内に60日放置し、顆粒の形態変化（固結状態）を目視観察して評価尺度とした。結果を表2に示す。

【0239】

【表2】

(表2)

実験番号	固体処理剤	成分 D	溶解時間(分)	形状変化(固結性)	備考
1	1-1	無し	20	強度の固結／強い衝撃を10回与えても流動性回復せず	比較例
2	1-2	I-4 30g	13	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
3	1-3	II-2 30g	12	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
4	1-4	III-2 30g	9	全く固結なし	本発明
5	1-5	IV-3 30g	12	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
6	1-6	V-10 30g	12	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
7	2-1	無し	20	強度の固結／強い衝撃を10回与えても流動性回復せず	比較例
8	2-2	I-4 30g	11	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
9	2-3	II-2 30g	10	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
10	2-4	III-2 30g	9	全く固結なし	本発明
11	2-5	IV-3 30g	11	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
12	2-6	V-10 30g	11	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
13	3-1	無し	20	強度の固結／強い衝撃を10回与えても流動性が回復しない	比較例
14	3-2	I-4 30g	8	全く固結なし	本発明
15	3-3	II-2 30g	8	全く固結なし	本発明
16	3-4	III-2 30g	4	全く固結なし	本発明
17	3-5	IV-3 30g	9	全く固結なし	本発明
18	3-6	V-10 30g	8	全く固結なし	本発明
19	4-1	無し	31	中度の固結／強い衝撃を10回与えると流動性が回復する	比較例
20	4-2	I-4 30g	13	全く固結なし	本発明
21	4-3	II-2 30g	13	全く固結なし	本発明
22	4-4	III-2 30g	10	全く固結なし	本発明
23	4-5	IV-3 30g	13	全く固結なし	本発明
24	4-6	V-10 30g	13	全く固結なし	本発明

【0240】表2の結果から、固体処理剤に本発明に関わる化合物を含有させると、溶解性に優れ、同時に経時したときの固結も防止され、良好な結果が得られた。本発明の中でも、コア／シェル構造の顆粒は、溶解性の点

<定着剤を構成する成分化合物>

成分A チオ硫酸アンモニウムとチオ硫酸ナトリウムの

混合物(質量比で7:3)

成分B 亜硫酸ナトリウム

成分C エチレンジアミン四酢酸

成分D 一般式(I)の化合物

【0242】<固体処理剤の作製>

固体処理剤1

操作A: 成分A～Dを市販のハンマーミルを用いて、平均粒径20μm以下になるまでそれぞれ粉碎した。

操作B: 粉碎した成分A～Dをそれぞれ水を結合剤として噴霧しながら、流動層噴霧造粒機にて平均粒径0.5mmの顆粒を作製した。

操作C: 成分A～Dの顆粒を均一に混合し、固体処理剤1とした。なお、上記において成分Dを表3に示すように変更し、固体処理剤1-1～1-6を作製した。

【0243】固体処理剤2

でより好ましく、錠剤及びコア／シェル構造の顆粒は、経時により固結の防止の点でより好ましい。

【0241】〔実施例-3〕下記に示す定着剤の構成化合物を用い、下記方法にて固体処理剤を作成した。

10000g

1500g

200g

表3参照

操作A: 成分A～Dを市販のハンマーミルを用いて、平均粒径20μm以下になるまでそれぞれ粉碎した。

操作B: 粉碎した成分A～Dを市販のブレンダーを用いて均一に混合した。

操作C: 成分A～Dの混合物を顆粒を均一に混合し、水を結合剤として噴霧しながら、流動層噴霧造粒機にて平均粒径0.5mmの顆粒を作製し、固体処理剤2とした。なお、成分Dを表3示すように変更し、固体処理剤2-1～2-6を作製した。

【0244】固体処理剤3

操作A: 成分A～Dを市販のハンマーミルを用いて、平

均粒径 20 μm 以下になるまでそれぞれ粉碎した。

操作B：粉碎した成分AとB及びCとDを、それぞれ十分に混合した。

操作C：粉碎した成分AとBの混合物を圧縮式造粒機（ローラーコンパクター）にて平均粒径 1.5 mm の顆粒を作製した。

操作D：成分AとBの顆粒を内部核とし、遠心流動型コーティング造粒機にて、結合剤として水を噴霧しながら内部核表面上に成分C、Dの混合物を被覆した。乾燥し、平均粒径 3 mm のコア／シェル型球形顆粒が得られた。

操作E：水：メタノール = 1 : 1 の溶液にポリエチレングリコール 4000 を濃度 10 質量% となる量を添加した溶液を調製した。コーティング装置ハイコーチャーを用い、上記ポリエチレングリコール 4000 溶液を上記球形顆粒の表面にスプレーコーティングした後、乾燥し、ポリエチレングリコール 4000 のコーティング量は、球形顆粒に対して 0.1 質量% とした。上記により作製した顆粒を固体処理剤 3 とした。なお、上記において成分Dを表2に示すように変更し、固体処理剤 3-1～3-6 を作製した。

【0245】固体処理剤4

操作A：成分A～Dを市販のハンマーミルを用いて、平均粒径 20 μm 以下になるまでそれぞれ粉碎した。

操作B：粉碎した成分A～Dをそれぞれ水を結合剤とし

て噴霧しながら、流動層噴霧造粒機にて平均粒径 0.5 mm の顆粒を作製した。

操作C：上記顆粒 A～D に N-ラウロイルアラニンナトリウム 3 g を添加して混合した。

操作D：上記顆粒の混合物を菊水製作所タフプレスコレクト 1527HU を改造した打鍛機により、1 錠あたり充填量 10 g にして圧縮打鍛を行い、固体処理剤 4 とした。なお、上記において成分Dを表3に示すように変更し、固体処理剤 4-1～4-6 を作製した。

【0246】（評価）下記に示す方法によって各固体処理剤の溶解性及び経時による形態変化（固結性）の評価を行った。

溶解性：ノーリツ鋼機（株）製ミキシングタンク MX-40 に 15 °C の水 5 リットルを入れて攪拌しながら固体処理剤 10 kg を添加し、完全に溶解するまでに要する時間を測定し、溶解性の尺度とした。結果を表3に示す。

経時による形態変化：厚さ 0.04 mm のポリエチレン製袋に固体処理剤 1 kg を投入し、密閉して温度 50 °C、相対湿度 90 % の室内に 60 日放置し、下流の形態変化（固結状態）を目視観察して評価尺度とした。結果を表3に示す。

【0247】

【表3】

(表3)

実験番号	固体処理剤	成分 D	溶解時間(分)	形状変化(固結性)	備考
1	1-1	無し	49	強度の固結／強い衝撃を10回与えても流動性回復せず	比較例
2	1-2	I-4 300g	19	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
3	1-3	II-2 300g	20	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
4	1-4	III-2 300g	15	全く固結なし	本発明
5	1-5	IV-3 300g	20	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
6	1-6	V-10 300g	20	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
7	2-1	無し	49	強度の固結／強い衝撃を10回与えても流動性回復せず	比較例
8	2-2	I-4 300g	19	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
9	2-3	II-2 300g	18	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
10	2-4	III-2 300g	14	全く固結なし	本発明
11	2-5	IV-3 300g	19	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
12	2-6	V-10 300g	19	軽度の固結／軽い衝撃を1回与えると流動性が回復する	本発明
13	3-1	無し	45	強度の固結／強い衝撃を10回与えても流動性が回復しない	比較例
14	3-2	I-4 300g	14	全く固結なし	本発明
15	3-3	II-2 300g	13	全く固結なし	本発明
16	3-4	III-2 300g	9	全く固結なし	本発明
17	3-5	IV-3 300g	14	全く固結なし	本発明
18	3-6	V-10 300g	13	全く固結なし	本発明
19	4-1	無し	66	中度の固結／強い衝撃を10回与えると流動性が回復する	比較例
20	4-2	I-4 300g	24	全く固結なし	本発明
21	4-3	II-2 300g	22	全く固結なし	本発明
22	4-4	III-2 300g	18	全く固結なし	本発明
23	4-5	IV-3 300g	20	全く固結なし	本発明
24	4-6	V-10 300g	22	全く固結なし	本発明

【0248】表3の結果から、固体処理剤に本発明に関わる化合物を含有させると、溶解性に優れ、同時に経時したときの固結も防止され、良好な結果が得られた。本発明の中でも、コア／シェル構造の顆粒は、溶解性の点でより好ましく、錠剤及びコア／シェル構造の顆粒は、経時により固結の防止の点でより好ましい。

【0249】

【発明の効果】一般式(Ⅰ)～(Ⅵ)で表される化合物の少なくとも一つを含有する本発明の固体処理剤は、溶解性が優れ、かつ、高温高湿下での長期経時で発生する固体同士の固結を顕著に低減させることができる。とくに錠剤あるいは顆粒剤の形態において、顆粒同士の固結が著しく防止され、かつ保存安定性にも優れる。また、自動現像機に直接添加して処理することもできる。